ÜBER DIE

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES MANGANS

ALS SULFAT, ALS OXYDULOXYD UND ALS SESQUIOXYD

FRITZ ZAGELMEIER.

Ueber die

quantitative Bestimmung des Mangans

als Sulfat, als Oxyduloxyd und als Sesquioxyd.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt

von dem geprüften Lehramts-Kandidaten

Fritz Zagelmeier

aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 18. Juli 1912.
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1912.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1913.

Vorliegende Arbeit wurde im unorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Chef, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann für das mir entgegengebrachte Wohlwollen bestens zu danken.

Herzlichen Dank schulde ich auch Herrn Dr. Karl Daniel, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich während ihrer Ausführung immer mit seinen Ratschlägen freundlichst und bereitwilligst unterstützte.

Einleitung.

Von den gegenwärtig allgemein angewandten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mangans haben sich vor allem die Bestimmung als Sulfat und die als Manganoxydul-oxyd eingeführt. Außerdem ist die Abscheidung und Bestimmung als Sulfid und als Phyrophosphat in Vorschlag gebracht worden, es haben sich aber diese Methoden keine besondere Verbreitung zu verschaffen gewußt.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Bestimmung als Sulfat und als Oxyduloxyd auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit genau zu prüfen.

Kontrollmaterial und Reagenzien.

Bei der Prüfung der von mir ausgewählten Methoden wurden folgende Substanzen verwendet:

1. Reinstes, kristallisiertes Mangansulfat mit der Bezeichnung: „Zur Analyse“ mit Garantieschein bezogen von Kahlbaum, Berlin. Analysenangabe von Dr. C. Bischoff:

in 10 gr:	Kalk:	0
	Zink:	0
	Eisen:	0
	Metalle:	0
	Chlorid:	Spur

Erdalkali Rückstand nach Manganfällung: 4,4 mg

Dieses Präparat wurde nur zu wenigen orientierenden Versuchen verwendet; da es von mir zu Fällungen nicht benutzt wurde, so habe ich davon abgesehen, die Angaben des Garantiescheines zu kontrollieren.

2. Eine annähernd normale Manganchloridlösung, hergestellt aus einem von Kahlbaum bezogenen kristallisierten Manganchlorür mit der Bezeichnung: „Zur Analyse“ mit Garantieschein. Analysenangabe von Dr. C. Bischoff:

in 10 gr:	freies Chlor:	0
	Sulfat:	0
	Kalk:	0
	Zink:	0
	Eisen:	Hauch
	andere Schwermetalle:	0

Alkali und Erdalkali-Rückstand nach Maganfällung: 3,2 mg

Um die Angaben des Garantiescheines auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich das Salz qualitativ und quantitativ auf Verunreinigungen geprüft.

Die qualitative Untersuchung gestaltete sich folgendermassen:

Ca. 10 gr Salz habe ich in 100 ccm 1 norm. Salzsäure gelöst, die Lösung auf ungefähr 70 Grad erwärmt und bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Sulfide der 4. und 5 Gruppe mussten bei dieser Konzentration zur Abscheidung gelangen. Die Lösung blieb klar.

Um auf Arsen zu prüfen, habe ich nun so viel konzentrierte Salzsäure zugegeben, dass die Säurekonzentration ca. 6 norm. war. Bei 70 Grad wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Arsen konnte nicht gefunden werden.

Ein besonderes Augenmerk habe ich der Prüfung auf Zink gewidmet. Zu diesem Zweck wurde die stark salzsaure Lösung auf dem Wasserbad zur vollständigen Trockene eingedampft, der Rückstand mit soviel reiner 1 norm. Salzsäure aufgenommen, dass die Lösung auf 250 ccm verdünnt, 3/100 norm. salzsauer war. Zugegeben habe ich ferner 25 ccm einer reinen 1 norm. Chlorammonium-Lösung. Beim Einleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes in der Kälte etwa eine Stunde lang, entstund eine leichte Trübung, die aus Zinksulfid bestehen konnte. Da durch Schwefelwasserstoff Zink in schwach salzsaurer Lösung nicht vollständig gefällt wird, so habe ich den eventuell noch gelöst gebliebenen Rest zu gewinnen gesucht. Zu diesem Zweck habe ich von dem Niederschlag abfiltriert, das Filter aufbewahrt. Das Filtrat habe ich nun durch entsprechende Zugabe von konzentrierter Salzsäure 1/10 norm. salzsauer gemacht, zum Kochen erhitzt und wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Gibt man nun nur soviel Ammoniak zu, dass nur ein kleiner Teil des Mangans als Sulfid ausfällt, so enthält dieser auch die Verunreinigungen Zink und Eisen, da diese vor dem Mangan als Sulfide gefällt werden. Den Niederschlag habe ich heiss abfiltriert, mit einer heissen 1/10 norm. Ammonitrat-Lösung, der etwas Ammonsulfid beigefügt war, ausgewaschen, in 1 norm. Salzsäure gelöst und mit der salzsauren Lösung des durch Schwefelwasserstoff in der Kälte erhaltenen Niederschlages in einem kleinen

Schälchen auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Schwefelwasserstoff brachte in der Lösung dieses Rückstandes, die bei einem Vol. = 20 ccm wieder 1/300 norm. in Bezug auf Salzsäure, auf Chlorammonium 1/10 norm. gemacht wurde, nur eine geringe Trübung hervor. Auf Zusatz von Ammonsulfid zeigten sich auch bei längerem Stehen keine deutlich erkennbaren Flocken. Eine Verunreinigung durch Zink kann folglich als ausgeschlossen betrachtet werden.

Die kleinen Eisenmengen habe ich in einer besonderen Probe bestimmt. (Siehe S. 5).

Um auf alkalische Erden prüfen zu können, musste das noch in Lösung gebliebene Mangan abgeschieden werden. Die geeignetste Fällungsmethode hiezu ist die mit Ammoniak in der Siedehitze unter Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Lösung wurde so weit verdünnt, dass sie bezüglich Mangan 1/10 norm. war. Ferner wurde soviel konzentrierte Salzsäure beigefügt, dass die Säurekonzentration 1/10 norm. war. Da das Fällungsvolumen ca. 1020 ccm betrug, so wurde die Lösung geteilt. Nun wurde in der Siedehitze Schwefelwasserstoff eingeleitet und in grösseren Portionen 5 norm. Ammoniak zugefügt. Das Mangan fiel als schön fleischrotes Sulfid aus. Die Fällung wurde als beendigt angesehen, als die Flüssigkeit deutlich den Geruch nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff erkennen liess. Noch heiss wurde sofort filtriert. Als Waschwasser habe ich das später bei Besprechung der Abscheidung des Magans als Sulfid erwähnte benützt. Filtrat und Waschwasser wurden auf dem Wasserbad konzentriert, dann angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert. Auf Zugabe von Ammoniak und Ammonoxalat in der Wärme konnte das Calcium ausgefällt werden. Da mit Calcium auch Magnesium teilweise ausfällt, so wurde der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst, aus der Lösung dann wie oben als Calciumoxalat rein gefällt. Eine kleine Menge Calcium konnte nachgewiesen werden.

Die vom Calciumniederschlag getrennten Filtrate und Waschwässer wurden angesäuert, auf dem Wasserbad zur staubigen Trockene eingedampft, über freier Flamme die

Ammonsalze vertrieben. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung vom ausgeschiedenen Kieselsäure filtriert, dann dem klaren Filtrat Natriumphosphat und 6 norm. Ammoniak in der Kälte zugegeben. Hiebei zeigt es sich, dass neben Magnesium noch etwas Mangan ausfiel. Um dieses vom Magnesium zu trennen, musste die Phosphorsäure wieder abgeschieden werden. Der Niederschlag wurde wieder in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, aus der Lösung konnte nach dem Neutralisieren mit Soda die Phosphorsäure mit etwas Ferrichlorid und Natriumacetat beim Kochen als basisches Ferrisalz gefällt werden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, im Filtrat wurde Mangan mit Bromwasser abgeschieden. Das Filtrat hievon wurde eingedampft, im Rückstand das Magnesium gefällt. Nach längerem Stehen schied sich eine geringe Menge Magnesium-Ammoniumphosphat aus.

Bei der quantitativen Trennung und Abscheidung der Verunreinigungen des Salzes habe ich im wesentlichen denselben Weg eingeschlagen wie bei der qualitativen Untersuchung.

Auf Metalle der 4. und 5. Gruppe habe ich nicht mehr geprüft. Verwendet habe ich zur quantitativen Untersuchung 30 gr Salz.

Die Prüfung auf Zink fiel auch hier negativ aus.

Der geringe Calciumoxalat-Niederschlag wurde im Porzellantiegel verascht und kurze Zeit auf dem Gebläse geglüht.

Ergebnis: 0,0018 gr CaO = 0,0033 gr $CaCl_2$ = 0,01 %

Der abgeschiedene Magnesium-Niederschlag wurde auf dem Gebläse geglüht und als Pyrophosphat gewogen.

Ergebnis: 0,0020 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,0017 gr $MgCl_2$ = 0.006 %

Im Ganzen sind also von mir 0,0050 gr = 0,016 % an Chloriden der alkalischen Erden in 30 gr Salz gefunden worden.

Eisen habe ich in einer besonderen Probe bestimmt. Die Abscheidung der gesamten vorhandenen Eisenmenge, allerdings mit einer kleinen Manganmenge verunreinigt, führte ich aus mittels Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen. Es wurde vorgezogen, die erforderliche Menge Ammonsalz nicht als solches der Manganlösung beizufügen, sondern durch Einwirkung von Ammoniak auf Salzsäure sich bilden zu lassen. Je 10 ccm der verwendeten reinen Salzsäure, sowie Ammoniak wurden abgeraucht, der Rückstand auf Eisen geprüft. Sie erwiesen sich als vollständig eisenfrei.

10 gr Mangansalz wurden in Wasser gelöst und die berechnete Menge konzentrierte Salzsäure (+ 10% Überschuss) zugefügt. Auf Zugabe von 10 ccm Bromwasser, das zur Oxydation etwa vorhandener Spuren von Ferrosalz dienen sollte, fiel beim Erwärmen bereits ein kleiner Teil des Mangans als brauner Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Tropfen Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, die Lösung genau neutralisiert und mit etwas Natriumacetat gekocht. Nach dem Filtrieren konnte auf dem Filter nicht eine Spur eines Eisenniederschlages bemerkt werden.

Die mit Bromwasser oxydierte salzsaure Lösung, die noch fast alles Mangan und eventuell Spuren von Eisen enthielt, wurde erhitzt, dann Ammoniak in geringem Überschuss beigefügt. Ein fein verteilter brauner Niederschlag fiel in geringer Menge aus; er wurde abfiltriert, gelöst, zur Trockene eingedampft. Aus dem Rückstand wurde wie oben das Eisen als basisches Acetat abgeschieden. Nur ein blassgelblicher Hauch von basischem Ferriacetat konnte auf dem Filter beobachtet werden, ein Zeichen, das es sich nur um ganz minimale Spuren handelt.

Eine andere Probe des Salzes sollte noch zur Prüfung auf Schwefelsäure dienen. 10 gr Mangansalz wurden in 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert

und in der Siedehitze Chlorbariumlösung zugefügt. Nachdem auch bei längerem Stehen die Abscheidung eines Niederschlages nicht beobachtet werden konnte, durfte das Salz als Schwefelsäurefrei betrachtet werden.

Nachdem durch die qualitative und quantitative Untersuchung das Salz den Anforderungen entsprechend rein gefunden wurde, konnte eine Lösung hievon hergestellt werden.

Voraus ging eine Gehaltsbestimmung des Salzes: 0,8082 gr Mangansalz wurden in 250 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Im Platintiegel wurde der Niederschlag feucht verascht und auf dem Gebläse zur Konstanz geglüht.

Ergebnis: 0,3152 gr Mn_3O_4

Aus dem gefundenen Wert ergibt sich, dass ich um einen Liter Lösung, die in Bezug auf 2 wertiges Mangan 1 norm. sein soll, 97,77 gr Salz lösen und auf einen Liter auffüllen muss. Denn es verhält sich

0,3152 gr Mn_3O_4 : 0,8082 gr Salz = Normalgewicht : x

$$= \frac{Mn_3O_4}{6} : x$$

$$x = 97{,}77 \text{ gr.}$$

Da ich mir 3 Liter 1 norm. Manganlösung herstellen wollte, so habe ich 300 gr Salz in einem Becherglas gelöst, in eine Flasche filtriert und bis zur angebrachten Marke = 2800 ccm mit Wasser aufgefüllt.

Um den Gehalt dieser Lösung zu bestimmen, wurden ihr 2 Proben von je 10 ccm entnommen und das Mangan mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Gefunden wurden:

I. 0,4095 gr Mn_3O_4
II. 0,4123 gr Mn_3O_4
Im Mittel: 0,4109 gr Mn_3O_4

Da theoretisch 10 ccm 1 norm. Lösung 0,3813 gr Mn_3O_4 enthalten sollen, so ist ersichtlich, dass die Lösung noch zu konzentriert ist. Aus den gefundenen Werten lässt sich die erforderliche Menge Wasser, die zum Verdünnen der Lösung nötig ist, berechnen: 38,131 : 1000 = 41,09 : x x = 1077,6 ccm d. h. einen Liter meiner Lösung müssen noch 77,6 ccm Wasser zugefügt werden, wenn sie bezüglich Mangan 1 norm. sein soll.

Um das Volumen der Lösung aus dem Gewicht derselben berechnen zu können, war die Ermittelung des spezifischen Gewichtes nötig. Sie wurde mittels zweier Pyknometerbestimmungen ausgeführt.

Spezifisches Gewicht:	I.	1,05015
	II.	1,04992
Im Mittel:		1,05004

Nach der Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfat ergaben sich für 10 ccm meiner Lösung 0,7532 gr $MnSO_4$ (Siehe S. 28).

Theoretisch würden 10 ccm 1 norm. Manganchlorürlösung 0,7550 gr Mangansulfat entsprechen [1]). Die Lösung ist also etwas zu verdünnt, der Index i = 0,9976.

3. Wasserstoffsuperoxyd „Perhydrol", bezogen von Merck in Darmstadt. Es wurde von Zeit zu Zeit in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert und ca. 20 norm. gefunden.

4. Reinstes Ammoniak mit der Bezeichnung „Zur Analyse", bezogen von Kahlbaum in Berlin.

---

[1]) Nach der internationalen Atomgewichtstabelle für 1911 ist das Atomgewicht von Mangan = 54,93, von Sauerstoff = 16,00, von Schwefel = 32,07.

Experimenteller Teil.

I. Bestimmung des Mangans als Sulfat.

Bereits H. Rose[1]) erwähnt der quantitativen Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfat und teilt mit, dass man sich dieser Methode oft zu bedienen pflegt. Doch hat er die Bestimmung des Mangans als Sulfat zu Gunsten seiner Sulfid-Methode aufgegeben und sie für unsicher erklärt, da es schwer sei, die richtige Temperatur zu treffen, so dass nach der Vertreibung des Wassers nicht auch etwas Schwefelsäure entweiche. An Hand einiger Beispiele weist er nach, dass nach gelindem Erhitzen ein zu hohes, bei schwachem und starkem Rotglühen dagegen ein zu niedriges Resultat sich ergibt, dass ferner das Sulfat bei stärkerem Erhitzen sich braunfärbt. Im Gegensatz zu den Angaben Rose's hat Volhard[2]) die quantitative Bestimmung des Mangans als wasserfreies Sulfat für sehr genau befunden und sie als sehr verlässig empfohlen. Er hat bei seinen Versuchen eine Lösung von reinem Mangansulfat in einer Platinschale zur Trockene abgedampft und den Rückstand in der bedeckten Schale mehrere Stunden lang mässig erhitzt. Es hinterbleibt wasserfreies Sulfat. Zur Gehaltsbestimmung einer Chlorürlösung setzt man reine Schwefelsäure zu. Zur Erhitzung dieses Sulfats bedient sich Volhard[3]) eines eigenen von ihm konstruierten Brenners, eines Ringbrenners mit einer Umhüllung aus Eisenblech. Der Flammenring hat einen Durchmesser von 9 cm und trägt 13 Flamen von $1^1/_2$—3 cm Höhe. Die Spitzen dieser Flammen sind 3—4 cm vom Boden der Schale entfernt.

---

[1]) Poggendorfs Annalen, 110, S. 125.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmazie, 198, S. 329.

[3]) Journal für praktische Chemie, 9, (1874) S. 18.

Das auf diese Weise erhaltene Sulfat blieb auch nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure und darauffolgendem mehrstündigen Erhitzen gewichtskonstant. Nach Volhard gelingt es mit einem Bunsenbrenner allerdings kaum, das Mangansulfat genügend zu erhitzen, ohne es teilweise zu zersetzen.

In neuerer Zeit haben Gooch und M. Austin[1]) Versuche über die Sulfatmethode gemacht und sie zu vereinfachen gesucht. Gooch hat sich von den Unregelmässigkeiten, die sich beim Erhitzen mit direkter Flamme nach seiner Meinung einzustellen schienen, dadurch unabhängig gemacht, dass er einen Doppeltiegel zur Anwendung brachte. Zur Abscheidung des wasserfreien Salzes verfährt Gooch folgendermassen. Eine Manganchlorürlösung wird in einem Platintiegel abgelassen mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbad abgedampft. Nun wird der Tiegel in einem grösseren Tiegel so gesetzt, dass die Aussenwand des inneren von der Innenwand des äusseren Tiegels 1 cm weit entfernt ist. Hiebei ruht der Platintiegel auf einem Ring oder Dreieck aus Porzellan. Der äussere umhüllende Tiegel wird auf der Bunsenflamme bis zur Rotglut erhitzt und so rasch geglüht, als es ohne Verluste durch Spritzen möglich ist. Gooch erhält auf diese Weise sehr genaue quantitative Resultate. Das von ihm erhaltene wasserfreie Salz wird als vollkommen weiss und sehr hygroskopisch beschrieben.

Um ein wasserfreies Sulfat zu erhalten und die Temperaturen kennen zu lernen, bei denen dieses Sulfat beständig ist, habe ich bei meinen Versuchen einen nach der Art der Heräus'schen bis 1600 Grad Celsius liefernden elektrischen Widerstandsofen benützt, der für unsere speziellen Zwecke in verschiedener Beziehung modifiziert worden war.

Umstehende Zeichnung, die einen Längsschnitt des Ofens, sowie die Ansicht des Deckels darstellt, möge die Verbesserungen erläutern, die dieser Ofen gegenüber den bisherigen Apparaten dieser Art erfahren hat.

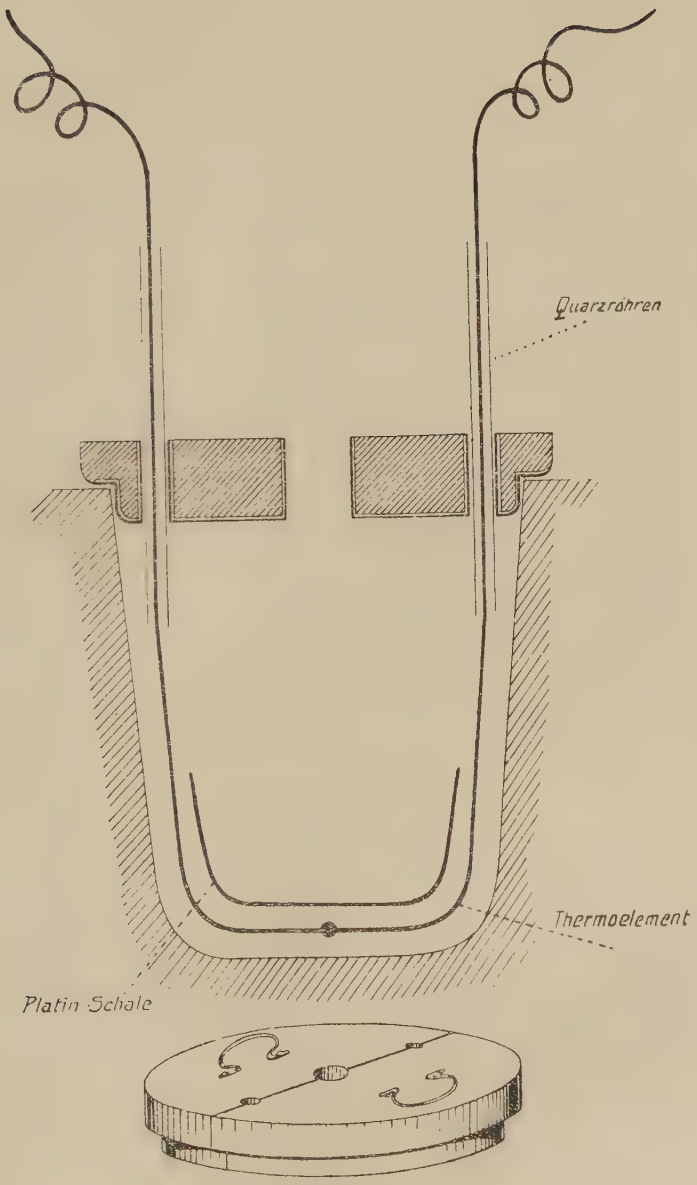
---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 17. S. 264.

Der eigentliche Erhitzungsraum ist etwas geräumiger als dies bei den gewöhnlichen im Laboratorium benützten Heräus'-Tiegelöfchen gebräuchlich ist, um es zu ermöglichen, auch grössere Gefässe den gewünschten Temperaturen auszusetzen. Der Deckel ist durch einen Achsenschnitt halbiert, die Schnittfläche trägt ausser der normalen zentral angebrachten Öffnung je zwei korrespondierende Ausfräsungen zur Einführung der Drähte eines Le Chatelier'schen Thermoelementes. Die Innenwand des Deckels ist mit Platinfolie überzogen, um eine Verunreinigung der Substanz durch Abspringen der Schamotteteilchen zu verhindern. Die zu erhitzenden Gegenstände ruhen auf einem Dreifüsschen aus Magnesiumoxyd; die Lötstelle des Thermoelementes befindet sich unter dem zu erhitzenden Gegenstand. Zur Einführung der Drähte im oberen Teil des Ofens dienen dünne Röhren aus Quarzglas. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass die Einführung und Herausnahme der zu erhitzenden Gegenstände ohne Unterbrechung des Heizbetriebes möglich ist.

Zur Regulierung der Temperatur wurde ein Rheostat mit Wasserkühlung verwendet, der sich für diesen Zweck als besonders geeignet erwies. Da für niedere Temperaturen der Ofen sich erst in einigen Stunden einstellt, so habe ich zur schnelleren Erreichung einer bestimmten Temperatur anfänglich nur einen geringen Widerstand eingeschaltet, und bin dann durch allmähliche Einschaltung weiterer Widerstandsstrecken auf die gewünschte Temperatur zurückgegangen. Der Widerstand war für 10 Ampère gebaut und ließ sich mit ca. 10 Grad Genauigkeit auf eine gewünschte Temperatur einstellen.

Der im Ofen herrschende Hitzegrad wurde auf einem Millivoltmeter mit Temperaturangabe abgelesen. Das Instrument habe ich mit einem neueren Instrument dieser Art von Siemens-Halske verglichen, indem noch ein Thermoelement in den Ofen eingebaut und beide Instrumente zu gleicher Zeit abgelesen wurden. Zur Orientierung über die Stromverhältnisse wurde ferner ein Ampèremeter in den Stromkreis eingeschaltet.



Ansicht des Deckels.

a) Bestimmung der Dissoziationstemperatur des wasserfreien Mangansulfates.

Die Darstellung des wasserfreien Mangansulfates kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Durch Entwässern des kristallisierten Salzes.

2. Durch Abdampfen von Mangansulfat oder eines Mangansalzes mit einer flüchtigen Säure mittels Schwefelsäure.

ad 1) Bei Verwendung von kristallisiertem Salz als Ausgangsprodukt nahm ich die Austreibung des Wassers unter allmählicher Steigerung der Temperatur und Bestimmung des jeweils sich verflüchtigenden Wassers vor. Aus Mangansulfat-Lösungen kristallisieren bei verschiedenen Temperaturen Sulfate mit verschiedenem Wassergehalt. Nach Ladenburg[1]) kristallisiert zwischen 0 und 6 Grad ein Sulfat mit 7 Mol. Kristallwasser, zwischen 7 und 20 Grad ein solches mit 5 Mol., zwischen 20 und 30 Grad mit 4 Mol. Das gewöhnliche Mangansulfat ist das mit 4 Mol. Kristallwasser. Einer Angabe im Handbuch der anorg. Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim[2]) zufolge verliert das Salz mit 4 Mol. Kristallwasser im trockenen Luftstrom bei 52 Grad 29,3 %, bei 99 Grad 29,9 %, bei 196 Grad 31,1 %, bei 241 Grad 32,2 % Wasser.

Versuch 1.

Von dem kristallisierten Mangansulfat habe ich Kristalle ausgewählt, die Spuren von Verwitterung nicht erkennen liessen, grob gepulvert und 1 gr in ein Platinschälchen abgewogen. Bis 300 Grad wurde in einem Alluminiumthermostaten erhitzt, über 300 Grad wurde die Erhitzung im elektrischen Ofen weiter geführt. Ich erhielt folgende Resultate:

---

[1]) Handw. d. Chem. Nr. 7 S. 82.

[2]) 7. Aufl. III/II, S. 282.

Temperatur Grad	Erhitzungsdauer Stunden	Gewicht gr	Abnahme gr	% Wasser
120	2	0,7701	0,2299	
120	2	0,7697	0,0004	
120	2	0,7697	—	23,03
150	2	0,7687	0,0010	
150	2	0,7682	0,0005	
150	2	0,7679	0,0003	0,18
200	2	0,7374	0,0305	
200	2	0,7295	0,0079	
200	2	0,7210	0,0085	
200	2	0,7187	0,0023	
200	2	0,7158	0,0029	
200	2	0,7133	0,0025	
200	2	0,7109	0,0024	
200	2	0,7097	0,0012	
200	2	0,7081	0,0016	
200	2	0,7078	0,0003	6,01
250	$2^1/_2$	0,6830	0,0248	
250	2	0,6819	0,0011	
250	$2^1/_2$	0,6814	0,0005	
250	2	0,6814	—	2,64
300	$1^1/_2$	0,6810	0,0004	
300	2	0,6810	—	0,04
350	1	0,6807	0,0003	
350	2	0,6807	—	0,03
400	$1^1/_2$	0,6807	—	
450	2	0,6801	0,0006	
450	2	0,6799	0,0002	0,08
500	3	0,6799	—	
500	2	0,6796	0,0003	0,03
600	2	0,6796	—	
650	1	0,6796	—	
			Summa:	32,04 %

Wie aus der Tabelle ersichtlich, verliert das Salz bis 150 Grad den Hauptteil seines Kristallwassers (23,21 %); zwischen 200 und 250 Grad verliert es weitere 8,65 % Wasser, von 300 bis 500 Grad gehen noch 0,18 % Wasser weg. Die Gesamtmenge des gefundenen Kristallwassers beträgt also 32,04 %. Das Salz $MnSO_4$ + 4 Mol. Wasser enthält theoretisch 32,31 % Wasser; somit hat das von mir verwendete Mangansulfat dieselbe Zusammensetzung. Dass das wasserfreie Salz sich bei 500 Grad noch nicht zersetzt hatte, konnte daraus erkannt werden, dass es sich in kaltem Wasser ohne Rückstand klar gelöst hat.

Es wurden nun die Versuche darüber fortgesetzt, bei welcher Temperatur ein wasserfreies Mangansulfat erhalten werden kann und bei welchem Erhitzungsgrad das gebildete Sulfat sich zu zersetzen beginnt.

Versuch 2.

1 gr Salz wurde abgewogen und bei rasch gesteigerter Flamme im Thermostaten bis 200 Grad erhitzt. Der Versuch war jedoch unbrauchbar, weil das Salz dekrepitiert war.

Versuch 3.

Bei einer neuen Probe habe ich bei langsam gesteigerter Flamme eine Stunde lang im Thermostaten das Salz von 70—230 Grad erhitzt. Dann wurde es in den elektrischen Ofen gesetzt, bis die Temperatur auf 360 Grad gestiegen war. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erhielt ich folgende Werte: 1,0004 gr kristallisiertes Mangansulfat ergaben:

nach	1	Stunde	auf	360°	erhitzt	0,6807 gr
»	1	»	»	360°	»	0,6801 »
»	1	»	»	400°	»	0,6799 »
»	1	»	»	450°	»	0,6797 »
»	1	»	»	500°	»	0,6792 »
»	1	»	»	550°	»	0,6789 »
»	1	»	»	550°	»	0,6789 »
»	1	»	»	600°	»	0,6789 »
»	1	»	»	650°	»	0,6786 »
»	1	»	»	650°	»	0,6782 »
»	1	»	»	700°	»	0,6769 »

Versuch 4.

0,9997 gr kristallisiertes Mangansulfat ergaben:

nach	1	Stunde	auf	400°	erhitzt	0,6795 gr
»	1	»	»	400°	»	0,6794 »
»	1	»	»	500°	»	0,6789 »
»	1	»	»	500°	»	0,6787 »
»	1	»	»	550°	»	0,6787 »
»	1	»	»	550°	»	0,6787 »
»	1	»	»	600°	»	0,6787 »
»	1	»	»	600°	»	0,6787 »
»	1	»	»	650°	»	0,6787 »
»	1	»	»	650°	»	0,6786 »
»	1	»	»	700°	»	0,6782 »

Gefunden bei Versuch 3: 67,86 % $MnSO_4$
bei Versuch 3: 67,89 % $MnSO_4$

Zwischen 500 und 650 Grad trat Gewichtskonstanz ein, bei 650 Grad begann das Salz allmählich abzunehmen und sich zu zersetzen, was an der Braunfärbung des Salzes in der Nähe der Wand der Platinschale zu erkennen war. Ab 500 Grad wurde das Salz weiss; es erwies sich als sehr hygroskopisch. Im Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim[1]) wird das wasserfreie Mangansulfat als weiss, leicht zerreiblich beschrieben, das bei Rotglühhitze noch beständig ist.

Es ist der in der Praxis seltenere Fall, ein wasserhaltiges Mangansulfat in wasserfreies Salz überzuführen; weitaus häufiger kommt es vor, eine schwefelsaure Manganlösung in normales Sulfat umzuwandeln, also überschüssige Schwefelsäure quantitativ zu entfernen, auch etwa gebildete Pyrosulfatmengen quantitativ zu zersetzen.

Um festzustellen, ob beim Abrauchen von Schwefelsäure in einem Platinschälchen eine Gewichtszunahme herrührend von etwa gebildetem und nicht vollständig dissoziiertem Platinsulfat eintritt, habe ich als Vorversuch 10 ccm der von

[1]) 7. Auflage III/II. S. 281.

mir benutzten, rückstandfreien aus Platingefässen destillierten Schwefelsäure auf dem Sandbad in einem Platinschälchen bei kleiner Flamme abgeraucht, dann gewogen. Es zeigte sich, dass das Schälchen um 0,6 mg zugenommen hatte. Über einer kleinen freien Flamme erhitzt, hatte das Schälchen wieder sein ursprüngliches Gewicht. Bei einem zweiten Versuch habe ich wie vorher 10 ccm Säure mit kleiner Flamme abgeraucht. Die Zunahme betrug 0,4 mg. Nun habe ich das Schälchen auf dem Sandbad mit einer rauschenden Bunsenflamme erhitzt. Das Schälchen hatte wieder sein früheres Gewicht. Die beiden Versuche haben gezeigt, dass die Gefahr, das Gewicht des wasserfreien Mangansulfates könne durch etwa gebildetes Platinsulfat beeinflusst werden, so gut wie ausgeschlossen ist, da das Platinsulfat bei der Temperatur, wie sie zur Darstellung wasserfreien Mangansulfates erforderlich ist, sich bereits zersetzt. Nach jedem der folgenden Versuche blieb das Gewicht des Schälchens unverändert. Allerdings wurde bei diesen Versuchen natürlich nur eine geringe Menge Schwefelsäure verwendet.

Versuch 5.

Um zu erfahren, ob durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das kristallisierte Mangansalz eine Änderung in der Zusammensetzung und im Gewicht des erhaltenen Mangansulfates stattfindet, habe ich 1 gr gepulvertes kristallisiertes Mangansulfat in ein Platinschälchen gewogen und mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet. Mit einer kleinen Bunsenflamme auf dem Sandbade erhitzt, traf ziemlich heftiges Spritzen ein, so dass der Versuch nicht weiter geführt werden konnte [1]).

Versuch 6.

Bei folgendem Versuch wurde das Salz in Thermostaten (100-150°) allmählich teilweise entwässert, dann mit Schwefelsäure befeuchtet, auf dem Sandbad erwärmt. Verluste an

[1]) Zum Erhitzen habe ich ein Sandbad von ca. 8 cm Durchmesser benützt, dss mit gewaschenem Seesand gefüllt war.

Substanz durch Spritzen waren hier nicht eingetreten, dagegen wurden Teilchen des gelösten Sulfates durch die am Rande der Schale sich kondensierenden Säuretropfen über den Rand der Schale gesaugt, so dass der Versuch kein quantitatives Resultat ergeben konnte. Zur blinden Probe wurde etwas konzentrierte Schwefelsäure im Schälchen abgeraucht. Es zeigte sich, dass, trotzdem die Platinschale zu $^2/_3$ in Sand eingehüllt war, die kondensierten Säuretropfen in die Schale zurückliefen und wieder nach dem Rand und über dem Rand sich ausbreiteten.

Versuch 7.

Um die Kondensation der Schwefelsäure am Rande des Schälchens zu vermeiden, habe ich zur Erhitzung das Sandbad mit einem Ringbrenner vertauscht Unterhalb des Flammenringes habe ich ein Porzellandreieck befestigt, das die Schale trug. Der obere Rand des Schälchens befand sich dem Flammenring gegenüber (Abstand ca. $^1/_2$ cm). Die Flämmchen haben daher nur den oberen Teil des Schälchens erhitzt, der Boden wurde nicht so stark erwärmt. Es konnte nun eine Kondensation der Säure und die damit verbundene Saugwirkung an dem stärker erhitzten Rand der Schale nicht mehr stattfinden. Das Salz wurde im Thermostaten entwässert, mit 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, dann im Ringbrenner mit kleinsten Flämmchen erhitzt. Nachdem der grösste Teil der Schwefelsäure abgeraucht war, wurden einige Tropfen einer reinen rückstandfreien Salpetersäure und etwas Schwefelsäure zugegeben, und wieder im Ringbrenner erhitzt. Der Rest der freien Schwefelsäure wurde auf dem Sandbade am Ende mit voller rauschender Bunsenflamme vertrieben. Das Salz wurde hierauf im elektrischen Ofen von 500—650 Grad weiter erhitzt.

1,0010 gr kristallis. Mangansulfat ergaben nach obiger Behandlungsweise:

1	Stunde	auf	500	Grad	erhitzt	0,6800	gr	$MnSO_4$
1	»	»	500	»	»	**0,6797**	»	»
1	»	»	550	»	»	0,6797	»	»
1	»	»	600	»	»	0,6795	»	»
1	»	»	600	»	»	**0,6795**	»	»
1	»	»	650	»	»	0,6793	»	»

Beim Erhitzen auf 650 Grad trat bereits eine leichte Braunfärbung ein. Ergebnis: **67,58 % $MnSO_4$**. Das gefundene Resultat stimmt mit den Versuchen 3 und 4 überein. Das erhaltene wasserfreie Salz war auch hier weiss, weich, porös und sehr hygroskopisch[1]), konstant blieb das Gewicht wie bei den früheren Versuchen zwischen 500 und 650 Grad.

Versuch 8.

Um zu erfahren, ob das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Mangansulfates nach Behandlung mit Schwefelsäure mit dem Gewicht des abgehenden Kristallwassers sich wieder zu dem ursprüglichen Gewicht des abgewogenen kristallisierten Salzes ergänzt, da ja leicht eine Zu- oder Abnahme des Salzes durch Behandlung mit Schwefelsäure stattfinden könnte, so habe ich bei folgendem Versuch zuerst eine Wasserbestimmung des kristallisierten Salzes ausgeführt und dann das wasserfreie Salz mit Schwefelsäure versetzt.

1,0004 gr krist. Mangansulfat ergaben:

I.	1	Stunde	auf	450—500	Grad	erhitzt	0,6797	gr	$MnSO_4$
II.	1	»	»	500	»	»	0,6796	»	»
III.	1	»	»	600	»	»	0,6794	»	»
IV.	1	»	»	600	»	»	**0,6794**	»	»
V.	1	»	»	600	»	»	0,6796	»	»
VI.	1	»	»	600	»	»	0,6796	»	»

Das Salz wurde im Thermostaten zum grössten Teil entwässert, im elektrischen Ofen von 450—600 Grad erhitzt (Wägung I—IV). Nach der Wägung IV wurden 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, die Schwefelsäure auf dem Luftbad zum grössten Teil, auf dem Sandbad

[1]) Man beachte die für die Wägung hygroskopischer Substanzen gebotenen Vorsichtsmassregeln.

vollends abgeraucht[1]). Es zeigte sich, dass das Freiluftbad den Ringbrenner vollkommen ersetzt. Nachdem nach einer nochmaligen Behandlung mit Schwefelsäure und Erhitzen von 500 bis 600 Grad nur eine Zunahme von 0,2 mg stattfand, kann von einer nennenswerten, vorübergehenden Pyrosulfatbildung keine Rede sein.

Ergebnis: 67,93 % $MnSO_4$
32,09 % Wasser
Summe: **100,02** % $MnSO_4$ + 4 Mol. Wasser.

Versuch 9.

1,0000 gr kristallisiertes Salz ergaben:

	1	Stunde	auf	400—500	Grad	erhitzt 0,6792 gr
II.	1	»	»	600	»	» 0,6792 »
III.	1	»	»	550	»	» **0,6791** »
IV.	1	»	»	550	»	» 0,6791 »

Im Thermostaten entwässert, dann (Wägung I und II) im elektrischen Ofen erhitzt, nach Wägung II mit Schwefelsäure abgeraucht, dann wieder im elektrischen Ofen erhitzt.

Ergebnis: 67,91 % $MnSO_4$
32,08 % **Wasser**
Summe: **99,99** % $MnSO_4$ + 4 Mol. Wasser.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass Mangansulfat mit 4 Mol. Kristallwasser sein Kristallwasser beim Erhitzen auf 250 Grad noch nicht vollständig verliert, sondern noch 0,2 % zwischen 250 und 500 Grad weggehen und dann erst vollständige Gewichtskonstanz eintritt. Das erhaltene wasserfreie Mangansulfat bleibt dann konstant bis 650 Grad, bei welcher Temperatur eine eben merkliche Abnahme zu konstatieren ist, die sich bei 700 Grad um eine Kleinigkeit noch erhöht, so dass die Dissoziationstemperatur des wasserfreien Mangansulfates ungefähr bei 650 Grad liegend, angenommen werden kann.

[1]) Das Schälchen ruhte auf einem Dreieck über einem Asbestdrahtnetz, so dass zwischen letzterem und dem Schälchenboden ein Luftzwischenraum bleibt.

b) Gehaltsbestimmung meiner Mangan-Chlorür-Lösung.

Nachdem ich aus dem kristallisierten Salz ein wasserfreies, gewichtskonstantes Mangansulfat erhalten konnte, und aus den Versuchen erfahren hatte, bei welchen Temperaturen dieses Sulfat unzersetzt blieb, ging ich dazu über, auch die von mir hergestellte ca. 1 norm. Manganchlorürlösung durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Erhitzen im elektrischen Ofen in das wasserfreie Sulfat überzuführen.

Ca. 10 ccm meiner Lösung habe ich abgewogen, in ein Platinschälchen übergespült, auf dem Luftbad konzentriert, dann 1½ ccm 9 norm. reine rückstandfreie Schwefelsäure (also ca. 50 % Ueberschuss) zugefügt. Das Sulfat scheidet sich beim weiteren Konzentrieren zunächt allmählich in Kristallen aus. Wenn der letzte Rest der Salzsäure entweicht, so bilden sich meist kleine Gasbläschen, die leicht durch Spritzen einen Verlust an Substanz herbeiführen können. Es ist daher, wenn der grösste Teil des Sulfates sich abgeschieden hat, erforderlich, nur mit einer ganz kleinen nicht leuchtenden Bunsenflamme zu arbeiten. Wenn die Anwesenheit von Salzsäure am Geruch nicht mehr zu erkennen war[1]), habe ich das Sulfat mit reiner konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, auf dem Luftbad die Salpetersäure vertrieben. Nun wurde das Schälchen auf den bei Versuch 7 beschriebenen Ringbrenner erhitzt und so der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt. Auf dem Sandbad wurde dann der letzte Rest der freien Säure vertrieben. Das Schälchen habe ich nun im elektrischen Ofen weiter erhitzt und erhielt folgende Resultate.

Versuch 10.

10,4632 gr = 9,9646 ccm Lösung, wie oben angegeben behandelt, ergaben:

1	Stunde	auf	400	Grad	erhitzt	0,7526 gr
1	»	»	500	»	»	0,7510 »
1	»	»	550	»	»	**0,7503** »
1	»	»	550	»	»	0,7503 »

[1]) Andernfalls geht Platin in Lösung und färbt das Sulfat braun·

Der Endwert ergibt reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7530** gr $MnSO_4$.

Versuch 11.

10,4965 gr = 9,9964 ccm Lösung ergaben:

1	Stunde	auf 450	Grad	erhitzt	0,7542 gr
1	»	» 500	»	»	0,7535 »
1	»	» 600	»	»	**0,7530** »
1	»	» 600	»	»	0,7530 »

Das Endresultat ergibt auf 10 ccm Lösnng reduziert: **0,7533** gr $MnSO_4$.

Bei zwei folgenden Versuchen wurde der Ringbrenner durch das Freiluftbad ersetzt; es wurde nach der Entfernung der Salzsäure und Salpetersäure ein Teil der Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen vertrieben und dann auf dem Sandbad weiter erhitzt. Da beim Konzentrieren der Lösung das Mangansulfat sich gerne als Kristalldecke abscheidet, so kann das Salzsäuregas nur schwierig entweichen. Die Kristalldecke wird hiebei auf und nieder gehoben, in einem Falle wurde sie sogar gesprengt und der Versuch dadurch unbrauchbar. Ich habe daher während der Bildung der Kristalle mit einem Glasstäbchen umgerührt und so die Säurebläschen leicht entfernt. Das Glasstäbchen wurde dann mit Wasser abgespritzt.

Versuch 12.

Angewandt: 10,4979 gr = 9,9917 ccm Lösung.
Ergebnis: 0,7531 gr $MnSO_4$, reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7533** gr $MnSO_4$.

Versuch 13.

Angewandt 10,4628 gr = 9,9643 ccm Lösung
ergaben: 0,7504 gr $MnSO_4$, reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7531** gr $MnSO_4$.

Das bei den Versuchen N. 10—13 erhaltene Salz war seinem Aussehen nach mit dem bei den früheren Versuchen erhaltene übereinstimmend, in kaltem Wasser löslich.

Versuch 14.

Um zu erfahren, ob die schweren Schwefelsäuredämpfe nicht Teile der Substanz mit fortführen, wurde, nachdem

das Salz konstant war, nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht, erhitzt und gewogen.

Ergebnis: 0,7535 gr nochmals mit Schwefelsäure behandelt: **0,7534** gr $MnSO_4$.

Eine Aenderung im Gewicht war also nach der nochmaligen Behandlung mit Schwefelsäure nicht eingetreten.

Die Versuche Nr. 3 bis Nr. 13 haben gezeigt, innerhalb welcher Temperaturgrenzen das wasserfreie Salz sich unzersetzt erhalten ließ. Ich habe daher nun versucht, mich vom elektrischen Widerstandsofen unabhängig zu machen, und über der Bunsenflamme unter Berücksichtigung der Temperatur das wasserfreie Salz im Porzellantiegel zu erhalten.

Zunächst habe ich mit einem eigens für diesen Zweck konstruierten Doppeltiegel gearbeitet. Der Boden des Tiegels war schälchenartig geformt, damit sich das Sulfat in nicht zu dicker Lage gut ausbreiten konnte, der Rand seitlich verbreitert, sodaß er einen Ring bildete. Auf diesem Ring ruhte ein ebenso geformter Tiegel so, daß die beiden ringförmigen Ränder auf einander zu liegen kamen. Der Abstand des inneren Tiegels von der inneren Wand des als Mantel dienenden äußeren Tiegels betrug ca $^1/_3$ cm. Beide Tiegel waren ziemlich dickwandig, der Durchmesser des inneren betrug ca 4 cm, die Höhe 2 cm. Um Anhaltspunkte über die im inneren Tiegel bei gewisser Flammenhöhe herrschenden Temperaturen zu bekommen, habe ich den Schmelzpunkt gewisser Salze benützt. Da die günstigste Temperatur zur Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfat zwischen 500 und 650 Grad liegt, so kamen für mich in Betracht: Natrium-Perjodat mit dem Schmelzpunkt 582 Grad und Kalium-Perchlorat mit dem Schmelzpunkt 610 Grad. Berücksichtigt wurde ferner Höhe der Flamme, Luftzufuhr, Abstand der Brennermündung vom Tiegelboden des äusseren Tiegels, Erhitzungsdauer. Leuchtende Flammen lassen sich nicht messen, selbst nachdem der Brenner nach allen Seiten gegen Luftzug sorgfältig geschützt worden war, schwankte die Höhe der Flamme beständig. Ich habe da-

her die Flamme so reguliert, daß sie eben nicht leuchtend an der Spitze eine kleine leuchtende Stelle zeigte. Der Abstand dieses leuchtenden Punktes von der Brennermündung gab mir die Höhe der Flamme. Solche Flammen sind konstant und lassen sich leicht messen. Benützt wurden sie dann, nachdem durch Luftzufuhr die leuchtende Spitze eben zum Verschwinden gebracht worden war.

Einige Körnchen von Natrium-Perjodat, das vorher um ein Zerknistern zu vermeiden, im Thermostat entwässert wurde, wurden auf den Boden des inneren Tiegels verteilt. Abstand der Brennermündung vom Boden des äußeren Tiegels betrug 5 cm. Eine Flamme von 10 cm Höhe, die nicht leuchtend gemacht wurde, brachte nach einer Stunde keine Veränderung hervor, bei voller rauschender Bunsenflamme schmolz das Salz in 5 Minuten. Bei Anwendung von Kalium-Perchlorat konnte das Salz mit einer schwachrauschenden Bunsenflamme nach einer Stunde nicht zum Schmelzen gebracht werden, dagegen begann es, mit voller rauschender Bunsenflamme erhitzt nach 10 Minuten zu schmelzen. Die Versuche zeigen, daß mit einer rauschenden Flamme Temperaturen im inneren Tiegel erzielt werden können, wie sie zur Darstellung des wasserfreien Mangansulfates erforderlich sind, ohne daß eine Zersetzung des Salzes befürchtet werden müßte.

Die Lösung wurde in den inneren Tiegel übergespült, konzentriert und wie bei den früheren Versuchen im Platinschälchen behandelt. Das Sulfat hatte sich im Tiegel in dünner Schichte abgeschieden. Um die Substanz gleichmäßig mit der erhitzten Tiegelwand in Berührung bringen zu können, habe ich während des Erhitzens mit einem Glasstäbchen umgerührt. Dies kann ohne Gefahr, etwas von der Subssanz zu verlieren, geschehen, da das Salz an und für sich pulverig und sehr weich ist. Das Glasstäbchen wurde in einem kleinen Reagensglas untergebracht und mitgewogen; der Tiegel war während des Wägens mit einem Uhrglas bedeckt.

Versuch 15.

10,5653 gr = 10,0619 ccm Lösung

ergaben: mit allmählich gesteigerter zuletzt eine Viertelstunde mit voller rauschender, Bunsenflamme erhitzt

0,7576 gr, dann 10 Min. mit rauschender Bunsenflamme

0,7576 gr, auf 10 ccm Lösung reduziert ergibt sich:

0,7529 gr $MnSO_4$.

Versuch 16.

10,506 gr = 10,0062 ccm Lösung

ergaben wie im vorigen Versuch

behandelt: 0,7538 g $MnSO_4$

Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7535** g $MnSO_4$

Die Versuche im Doppeltiegel haben Resultate ergeben, die unter sich und mit den im elektrischen Ofen erhaltenen Werten übereinstimmen. Ich habe nun Untersuchungen darüber angestellt, ob sich nicht auch im gewöhnlichen Porzellantiegel unter Berücksichtigung der Temperatur das wasserfreie Salz erhalten ließe. Benützt wurde ein gewöhnlicher mittelgroßer Porzellantiegel, (Durchmesser $4^1/_2$ cm Höhe 3 cm.) Bei einer nicht leuchtenden Flamme von 4 cm Höhe schmolz Natrium-Perjodat (Schmp.: 582 Grad) nach 25 Minuten, bei einer solchen von 7 cm Höhe bereits nach 2—3 Minuten (Tiegelabstand = 5 cm). Da das Sulfat sich hier auf einem kleineren Raum abscheiden mußte, so tritt meistens ein Verspritzen der Substanz durch die letzten weggehenden Anteile der Salzsäure ein. Es ist daher hier besonders nötig, die Kristallkrusten zu zerdrücken, und mit einer ganz kleinen Flamme auf dem Luftbad zu erhitzen. Als vorteilhaft hat es sich auch erwiesen, bei Abscheidung der Sulfatkristalle den Tiegel vorsichtig zu bewegen und dadurch die Bildung einer zusammenhängenden Kristallmasse zu verhindern. Die weitere Behandlung des Salzes im Luft- und Sandbad geschah wie bei früheren Versuchen.

Bei der Erhitzung des Tiegels mit freier Bunsenflamme wurde zunächst stufenweise vorgegangen, um zu erfahren, bei welcher Flammenhöhe das Sulfat sich zu zersetzen be-

ginnt. Es wurde anfangs mit fächelnder Flamme gearbeitet, später der Brenner unter den Tiegel gestellt. Zur Erhitzung diente ein Teclu-Brenner. Der Abstand der Brennermündung vom Tiegelboden blieb bei allen Versuchen 5 cm.

Versuch 17.

Angewandt 10,5599 gr = 10,0567 ccm Lösung. Ich erhielt: 15 Minuten mit fächelnder 4 cm hoher Flamme erhitzt 0,7591 gr.

10	Minuten	mit	fäch.	7	cm	Flamme	erhitzt	0,7579 gr
10	»	»	»	»	»	»	»	0,7578 gr
10	»	»	»	»	»	»	»	**0,7575** gr
10	»	»	»	»	»	»	»	0,7575 gr
10	»	»	»	»	»	»	»	0,7575 gr
15	»	»	»	»	»	»	»	0,7575 gr
5	»	7	cm	Flamme	untergestellt			0,7575 gr
5	»	10	»	»	»			0,7575 gr
10	»	10	»	»	»			**0,7575** gr
20	»	10	»	»	»			0,7574 gr
10	»	15	»	»	»			**0,7575** gr
20	»	15	»	»	»			0,7571 gr
20	»	15	»	»	»			0,7564 gr

Es wurden erhalten: 0,7575 gr $MnSO_4$ reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7533** gr $MnSO_4$.

Versuch 18.

Angewandt 10,5068 gr = 10,0062 ccm Lösung.

10	Min.	m.	fäch.	7	cm	hoher	Flamme	erhitzt 0,7540 gr
10	»	»	»	7	»	»	»	» 0,7540 gr
10	»	»	»	10	»	»	»	» **0,7538** gr
10	»	7	cm	hohe	Flamme	untergestellt		0,7539 gr
10	»	10	»	»	»	»		0,7539 gr
15	»	10	»	»	»	»		0,7539 gr
10	»	15	»	»	»	»		**0,7539** gr
20	»	15	»	»	»	»		0,7536 gr
20	»	15	»	»	»	»		0,7535 gr
20	»	15	»	»	»	»		0,7531 gr

Ich erhielt 0,7539 gr $MnSO_4$ reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7534** gr $MnSO_4$.

Beim Auflösen des erhaltenen Salzes in Wasser blieb eine geringe Menge eines bräunlichen Niederschlages zurück, ein Zeichen, daß sich ein kleiner Teil des Sulfates bereits zersetzt hatte.

Ich habe daher bei zwei weiteren Versuchen wieder das wasserfreie Sulfat im Porzellantiegel hergestellt. Nachdem das Gewicht konstant blieb, wurde nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht und dann erhitzt, um zu erfahren ob eine Aenderung des Gewichtes stattfinden würde.

Versuch 19.

Angewandt 10,4987 gr = 9,9985 ccm Lösung. Wie bei vorigem Versuch behandelt, erhielt ich 0,7530 gr $MnSO_4$. Nochmals m. 12 Tropf. konz Schwefelsäur.

abgeraucht,: 0,7532 gr $MnSO_4$.

Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7531** gr $MnSO_4$.

Versuch 20.

Angewandt 10,5604 gr = 10,0572 ccm ergaben:

0,7573 gr $MnSO_4$.

Mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht und erhitzt: 0,7573 gr $MnSO_4$.

Reduziert auf 10ccm Lösung: **0,7530** gr $MnSO_4$.

Das so erhaltene gewichtskonstante Salz war vollkommen weiß, im Wasser ohne Rückstand klar löslich. Wie aus den Versuchen ersichtlich, hat die nochmalige Einwirkung von Schwefelsäure eine wesentliche Veränderung des Gewichtes nicht verursacht.

Die Abscheidung des Mangans als wasserfreies Salz gibt also sehr genaue Werte. Die Versuche Rose's, die schwankende Resultate ergeben, dürften deshalb zu keinem sicheren Ziele geführt haben, weil die Temperatur, bei der ein wasserfreies Sulfat unzersetzt erhalten werden konnte, nicht bekannt war. Auch die Befürchtung von Volhard (s. Seite 9) das wasserfreie Salz könnte über dem Bunsenbrenner zersetzt werden, hat sich nicht bestätigt. Es ist nur erforderlich, die Substanz mit einer nichtleuchtenden ca. 10 cm hohen Flamme zu behandeln.

c) Prüfung der Sulfatmethode auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung verschiedener Mangan-mengen.

Nachdem mir jetzt der Gehalt meiner Manganlösung bekannt war, konnte ich dazu übergehen, Bestimmungen unter Aenderung der Manganmenge auszuführen und so diese Methode auf ihre Anwendbarkeit in dieser Richtung zu prüfen.

Die Aenderung der Metallmengen erfolgte durch systematische Verdünnung der hergestellten Manganchlorürlösung. Zur Ausführung der Versuche wurden abgewogen genau 10,504 gr = 10 ccm Lösung und diese auf genau 100 ccm verdünnt. Bei der Herstellung der größeren Verdünnungen wurde von dem Wägen der Lösung Abstand genommen, da sich dies als überflüssig erwies.

Es wurden zunächst Versuche im elektrischen Ofen ausgeführt.

Versuch 21.

10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0753 gr $MnSO_4$ ergaben: 1 St. bei 550 Grad erhitzt: **0,0755** gr $MnSO_4$ Differenz: + 0,2 mg

Versuch 22.

10 ccm Manganlösung = 0,0753 gr $MnSO_4$ ergaben: **0,0756** gr $MnSO_4$. Differenz + 0,3 mg

Versuch 23.

10 ccm Manganlösung = 0,0075 gr $MnSO_4$ ergaben: **0,0076** gr $MnSO_4$. Differenz = + 0,1 mg

Versuch 24.

10 ccm Manganlösung + 0,0075 gr $MnSO_4$ ergaben: **0,0075** gr $MnSO_4$

Versuch 25.

10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0008 gr $MnSO_4$ ergaben: **0,0009** gr $MnSO_4$. Differenz + 0,1 mg

Versuch 26.

10 ccm Manganlösung = 0,0008 gr $MnSO_4$ ergaben: **0,0008** gr $MnSO_4$.

Nachdem sich beim Erhitzen im elektrischen Ofen wie vorauszusehen war, Resultate ergeben haben, die gut übereinstimmen, habe ich es im folgenden auch unternommen, Versuche mit kleineren Manganmengen im Porzellantiegel über freier Flamme auszuführen.

Versuch 27.

10 ccm Manganlösung = 0,0753 gr $MnSO_4$ ergaben:
3 Min. mit fächelnd. 7 cm Flamme erhitzt 0,0755 gr
5 » » » 10 » » » **0,0755** gr
10 » 7 cm Flamme untergestellt 0,0755 gr
5 » 10 » » » 0,0755 gr
Ergebnis: **0,0755** gr $MnSO_4$. Differenz: + 0,2 mg

Versuch 28.

10 ccm Manganlösung = 0,0753 gr $MnSO_4$ ergaben: wie oben behandelt 0,0754 gr $MnSO_4$. Differenz: + 0,1 mg

Versuch 29.

10 ccm Manganlösung + 0,0075 gr $MnSO_4$ ergaben:
5 Min. m. fächelnd. 5 cm Flamme erhitzt 0,0076 gr
5 » » » 10 » » » 0,0076 gr
5 » 5 cm Flamme untergestellt **0,0075** gr
Ergebnis: **0,0075** gr $MnSO_4$.

Versuch 30.

10 ccm Manganlösung = 0,0075 gr $MnSo_4$ ergaben wie vorsteh. behandelt: **0,0073** gr $MnSO_4$ Differenz: — 0,2 mg

Versuch 31.

10 ccm Manganlösung = 0,0008 gr $MnSO_4$ ergaben:
5 Min. m. fächelnd. 5 cm Flamme erhitzt 0,0009 gr
5 » » » 10 » » » 0,0009 gr
Ergebnis: **0,0009** gr $MnSo_4$. Differenz: + 0,1 mg

Versuch 32.

1 Kontrollversuch ergab: **0,0007** gr $MnSO_4$. Diff.: — 0,1 mg

Die Bestimmung des Mangans als Sulfat hat sich demnach als sehr brauchbar und auch bei Anwendung verhältnismäßig einfacher Hilfsmittel als durchaus zuverlässig erwiesen.

Die Resultate ergaben im elektrischen Ofen im Mittel
von 4 Werten: **0,7532** gr $MnSO_4$
Im Doppeltiegel im Mittel von 2 Werten **0,7532** gr $MnSO_4$
Im Porzellantiegel » » 4 » **0,7532** gr $MnSO_4$

II. Die quantitative Bestimmung des Mangans als Oxydul-oxyd und Sesquioxyd.

Die Bestimmungsmethode des Mangans als Oxydul-oxyd (Mn_3O_4) wie sie früher vielfach als die zuverlässigste anerkannt war, hat in neuerer Zeit allmählich von ihrem guten Ruf eingebüßt, namentlich infolge absprechender Beurteilungsweise seitens einiger Autoren und ist durch die Bestimmung als Sulfat oder durch volumetrische Methoden zum Teil verdrängt worden. Da diese Methode immerhin noch in den Lehrbüchern als die gebräuchlichste Aufnahme gefunden hat, andererseits der Nachweis ihrer Unzuverlässigkeit immerhin noch nicht mit der erforderlichen wünschenswerten Schärfe geführt zu sein scheint, habe ich es im Folgenden unternommen, durch eigene Untersuchung zur Entscheidung der Frage beizutragen.

1) Untersuchungen zur Ermittlung der günstigsten Fällungsbedingungen behufs Herstellung eines geeigneten Mangandioxydhydratniederschlages.

Als die geeignetste Methode zur Herstellung solcher Niederschläge erschien mir die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Die Versuche wurden aufgeführt mit meiner S. 6 erwähnten mittels der Sulfatmethode eingestellten Manganchlorürlösung.

Carnot[1]) war der erste, der diese Fällung ausgeführt und sie für die quantitative Abscheidung des Mangans aus Lösungen angewandt hat. Nach seinen Angaben versetzt man die Lösung eines Mangansalzes mit einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd und darauf mit Ammoniak. Sämtliches Mangan scheidet sich in Form eines rotbraunen Niederschlages ab. Sobald man die Lösung zum Kochen erhitzt, setzt sich derselbe ab und läßt sich nun leicht filtrieren. Carnot nimmt von den erhaltenen Niederschlag die Zusammensetzung $MnO \cdot 5\,MnO_2 \cdot xH_2O$ an. G. Rosental[2]) versetzt das bei der Trennung von Eisen und Man-

[1] Bulletin de la société chimique de Paris 1. S. 277.

[2]) Fresenius Ztschr. f. analyt. Chem. 17. S. 365.

gan mittels Natriumacetat erhaltene essigsaure Filtrat, in dem die Gesamtmenge des Mangans enthalten ist, mit Wasserstoffsuperoxyd, läßt 1—1½ Stunden in der Wärme stehen und neutralisiert dann mit einigen Tropfen verdünnten Ammoniak. Sofort fällt schwarzes flockiges Mangandioxydhydrat, das mit heißem Wasser dekantiert wird. Ein Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd ist zu vermeiden. Bei zu geringer Zugabe ist die Oxydation unvollständig, ein Teil des Mangans entzieht sich der Fällung, das ausfallende ist bräunlich und setzt sich schlecht ab. Friedheim und Brühl[1]) fällen eine Manganchlorürlösung mit einigen ccm Wasserstoffsuperoxyd und einem geringen Ueberschuß von Ammoniak in der Siedehitze und waschen mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. P. Jannasch[2]) nimmt einen Trockenrückstand von 0,75 — 1 gr $MnSO_4 + 5H_2O$ mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf und fällt mit einem Gemisch von 40—50 ccm 3—5%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10—20 ccm konz. Ammoniak.

Man achte auf einen entsprechenden Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd. Ausgewaschen wurde mit kochendem Wasser, dem anfangs etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Bei Trennungen von Mangan und Kupfer teilen P. Jannasch und E. v. Cloedt[3]) mit, daß der erhaltene Manganniederschlag mit Wasser ausgewaschen werde, wobei es gleich sei, ob es warm oder kalt ist.

Wie aus den Literaturangaben hervorgeht, hat sich noch kein festes Verfahren ausgebildet über die Reihenfolge in der Anwendung der Fällungsreagenzien, Temperatureinflüsse, Art des Auswaschens, Menge der Füllungsmittel.

Bei folgenden Versuchen blieb zunächst konstant die Konzentration auf Mangan (1/10 norm.), das Fällungsvolumen (100 ccm), Temperatur (kalte Fällung, nachträgliches Erhitzen auf ca. 70 Grad, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat) und Menge der Reagenzien (20 ccm 1 norm.

[1]) Fresenius Ztschr. f. analyt. Chem. 38. S. 687.
[2]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Auflg. S. 31.
[3]) Zeitschrift für anal. Chem. 8. S. 308.

Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm 1 norm. Ammoniak;) (sowohl von Ammoniak wie von Wasserstoffsuperoxyd also ca 100 % Ueberschuß) Waschflüssigkeit heißes Wasser.

Verändert wurde nur die Reihenfolge in der Zugabe der Fällungsmittel und zwar wurde bei Versuch 33 Ammoniak zuerst zugegeben und hierauf folgend Wasserstoffsuperoxyd, bei Versuch 34 in umgekehrter Reihenfolge, bei Versuch 35 wurde Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd vor der Zugabe gemischt.

Versuch 33. Dabei zeigte sich, daß auf Zusatz von Ammoniak normal Manganhydroxyd blaßbräunlich ausfiel, das auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sich stärker bräunte. Das Filtrieren ging sehr langsam vor sich, da der schleimige Niederschlag die Poren des Filters verstopfte. Das anfangs klare Filtrat wurde bald trübe. Beim Versuch, den Niederschlag auszuwaschen, gingen bedeutende Meugen durch das Filter und färbten das Filtrat bräunlich. Der aus Filtrat und Waschwasser gefällte Niederschlag ergab geglüht: 0,0012 gr Mn_3O_4.

Versuch 34. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd blieb die Lösung anscheinend unverändert, bei Zugabe von Ammoniak fiel sofort ein schokoladefarbiger Niederschlag unter heftiger Sauerstoffentwicklung aus. Der Niederschlag war hier grobkörnig, auf dem Filter schwarzbraun und konnte sehr schnell abfiltriert werden. Filtrat und Waschwasser blieben klar. Aus dem Waschwasser konnte ein kleiner Rest Mangan gefällt werden, der geglüht 0,4 mg ergab.

Versuch 35. Auf Zugabe des Gemisches konnte ein Niederschlag abgeschieden werden, der dem beim Versuch 34 erhaltenen vollkommen glich. Doch war die Sauerstoffentwicklung hier eine schwächere. Das Filtrieren ging auch hier rasch von statten Filtrat und Waschwasser waren klar, gefunden wurde ein Rest von 0,2 mg Mn_3O_4.

Es folgt aus den 3 Versuchen, daß das erste Verfahren abzulehnen ist, die beiden anderen sich als brauchbar erwiesen. Es handelt sich noch darum, welchem der beiden

der Vorzug zu geben ist. Da mit der heftigen Sauerstoffentwicklung bei Versuch 34 ein ziemliches Spritzen im Fällungsgefäß verbunden ist, das leicht zu einem Verlust führen kann, so ist das Gemisch vorzuziehen, da hier, wo Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auf die Manganlösung einwirken, der Sauerstoff allmählich und deshalb ruhiger frei gemacht wird.

Geprüft wurden die Filtrate hier wie später auf folgende Weise:

Der Ammoniaküberschuß wurde über eine kleine Flamme abgedampft, dann dem Filtrat so viel reine frisch bereitete ca 1 norm. Natronlauge in kleinen Portionen beigefügt, bis Ammoniak nicht mehr am Geruch zu erkennen war. Hierauf wurde so viel Bromwasser zugegeben, bis die Flüssigkeit eben gelb gefärbt war. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und da er sich direkt nicht veraschen läßt, mit etwas Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Die Lösung wurde nun zur Trockene abgedampft und das Mangan in einem kleinen Gefäß mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak abgefällt.

Um zu studieren, welchen Einfluß das Erhitzen nach der Fällung auf verschiedene Temperaturen ausübt, habe ich folgende Versuche angestellt:

Versuch 36: Die Bedingungen zur Fällung blieben wie bei Versuch 35 (zur Fällung diente das Gemisch der Reagenzien) doch wurde bei Versuch 36 nach der Fällung nicht erwärmt, sondern gleich filtriert. Am Filter fand noch Sauerstoffentwicklung statt, das Filtrat war getrübt.

Versuch 37. Es wurde nach einer halben Stunde, wobei das Glasgefäß umgeschwenkt worden war, um die Gasblasen zu entfernen, kalt filtriert. Der Niederschlag war sehr grobkörnig, außerordentlich voluminös und konnte sehr schnell abfiltriert werden. Filtrat und Waschwasser waren klar und manganfrei.

Versuch 38. Nach der Fällung wurde auf 50 Grad erwärmt. Die Abscheidung des Mangans war hier quan-

titativ. Der Niederschlag nahm jedoch kein so großes Volumen ein wie beim vorigen Versuch.

Versuch 39. Hier habe ich nach der Fällung auf 90 Grad erhitzt. Der Niederschlag war weniger voluminös wie bei vorigem Versuch. Das Filtrieren ging rasch von statten. Das Waschwasser hatte sich allmählich etwas getrübt. Die Trübung ergab 0,2 mg Mn_3O_4.

Versuch 37 und 38 ergaben quantitative Resultate doch möchte ich der Erhitzung auf etwa 50 Grad den Vorzug geben, da der an und für sich sehr voluminöse Niederschlag einen etwas kleineren Raum einnimmt und auch gleich nach dem Erwärmen filtriert werden kann.

Im folgenden wurden noch einige Untersuchungen darüber angestellt, welchen Einfluß die Temperatur ausübt, wenn Ammoniak zuerst und dann Wasserstoffsuperoxyd zugegeben wird.

Versuch 40. Das Erwärmen nach der Fällung unterblieb; filtriert wurde nach einer halben Stunde Die Filtration war auch hier verzögert, die Filtrate und Waschwässer waren getrübt.

Versuch 41. Bei einem nachträglichen Erhitzen auf 90 Grad konnte zwar ein ziemlich klares Filtrat erzielt werden, doch gingen beim Auswaschen größere Mengen Mangan ins Filtrat.

Bei folgenden Versuchen blieb die Konzentration auf Mangan, das Fällungsvolumen und die Temperatur (nachträgliches Erhitzen auf 50 Grad) konstant; angewendet wurde das Fällungsgemisch; geändert die Waschflüssigkeit.

Versuch 42. Benützt habe ich hier zum Auswaschen des Niederschlages eine Lösung von Ammonnitrat (1/10 norm. und Ammoniak 1/100 norm.) Eine Aenderung in den beobachteten Erscheinungen konnte nicht bemerkt werden.

Versuch 43. Bei einem weiteren Versuch habe ich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es erfüllt denselben Zweck wie heißes Wasser und kann der Einfachheit halber empfohlen werden.

Es ist von Interesse, zu erfahren, ob ein Ueberschuß der Fällungsreagenzien auf die Manganfällung ungünstig einwirkt, da es bei Trennungen von anderen Metallen leicht vorkommen kann, aus stark ammoniakalischen Lösungen das Mangan zu fällen. Ich habe daher darüber Versuche gemacht, ein wie großer Ueberschuß von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein darf, ohne schädliche Einwirkungen auf die quantitative Abscheidung des Mangans auszuüben.

Die Fällungsbedingungen blieben die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Reagenzien wurden gemischt zugefügt, variiert wurde die Menge des zuzugebenden Ammoniaks. Die Waschflüssigkeit war zunächst heißes Wasser.

Versuch 44. Angewandt 20 ccm 3 norm. Ammoniak (= 500 % Ueberschuß). Auffallend war, daß der Niederschlag hier fein verteilt, mit einem Stich ins Rötliche ausfiel, und nicht so voluminös war, wie bei geringeren Ammoniakkonzentrationen. Das Filtrieren ging viel langsamer wie sonst vor sich. Das Filtrat war klar, manganfrei, beim Auswaschen sich stark trübend. Es wurde daher auf eine Bestimmung der im Filtrat enthaltenen Manganmengen verzichtet.

Versuch 45 u. 46. Angewandt 20 ccm 2 norm. Ammoniak (= 300 % Ueberschuß). Der erhaltene Niederschlag war hier von gleicher Beschaffenheit wie bei vorigem Versuch. Das Waschwasser hatte sich allmählich stark getrübt. Die Trübung ergab bei Versuch 45 0,6 mg Mn_3O_4, bei Versuch 46 0,8 mg Mn_3O_4. [1])

Die Versuche 44—46 wurden wiederholt mit der Aenderung, daß hier kaltes Wasser zum Auswaschen benützt wurde.

Versuch 47 u. 48. Angewandt 20 ccm 2 norm. Ammoniak. (= 500 % Ueberschuß) beim Auswaschen hat sich

[1]) Da sich während des Eindampfens der Filtrate meist etwas Eisen dem Manganniederschlag beigemischt hatte, so wurde dieses mittels Natriumacetat von Mangan getrennt als Hydroxyd gefällt. Die gefundene Eisenmenge wurde vom Mangangewicht abgezogen.

hier das Filtrat nur sehr wenig getrübt. Abgeschieden wurden: bei Versuch 47 0,4 mg Mn^3O^4, bei Versuch 48 0,6 mg Mn_3O_4.

Versuch 49 u. 50. Angewandt 20 ccm 2 norm. Ammoniak (= 300 % Ueberschuß). Im Filtrat waren noch bei Versuch 49 0,3 mg, bei Versuch 50 0,4 mg Mn_3O_4.

Die Versuche habe ich nun dahin abgeändert, daß die Ammoniakmenge (20 ccm 1 norm. Ammoniak) konstant blieb, dagegen die Menge des zuzufügenden Wasserstoffsuperoxydes verändert wurde. Waschflüssigkeit kaltes Wasers.

Versuch 51 u. 52. Angewandt 20 ccm 3 norm. Wasserstoffsuperoxyd (= 500 % Ueberschuß). Die Sauerstoffentwicklung war sehr heftig, sonst unterschied sich der Niederschlag in nichts von dem bei schwächeren Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen erhaltenen. Die Fällung war vollkommen quantitativ.

Versuch 53 u. 54. Angewandt 20 ccm 2 norm. Wasserstoffsuperoxyd (= 300 % Ueberschuß). Fällung und Ergebnis wie bei vorigem Versuch.

Aus den Untersuchungen über die Zugabe von überschüssigem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd hat sich ergeben, daß ein bedeutender Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd die Fällung nicht wesentlich beeinflußt, dagegen wird durch die Anwendung größerer überschüssiger Ammoniakmengen der Nierschlag in Wasser etwas löslich. Die Anwendung von kaltem Wasser als Waschflüssigkeit hat sich hier der von heißem Wasser als überlegen gezeigt.

Es wurde nun die Mangankonzentration geändert. Ueber die Fällung geringer Manganmengen teilt P. Jannasch[1]) mit, daß kleine Manganmengen nicht direkt gefällt werden. Kleinste Manganmengen solle man kalt fällen und stehen lassen.

Versuch 55 u. 56. Mangankonzentration (1/100 norm.) Fällungsvolumen 100 ccm. Gefällt wurde mit einem Gemisch von 3 ccm 1norm. Ammoniak und 3 ccm 1norm. Wasser-

[1]) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, 2. Aufl. S. 53

stoffsuperoxyd, erhitzt auf 50 Grad. Waschflüssigkeit kaltes Wasser. Die Fällung war quantitativ[2]).

Veruch 57 u. 58. Mangankonzentration 1/1000 norm. Fällungsvolumen 100 ccm. Wie auch die Menge und Reihenfolge der Fällungsmittel angewendet wurde, das Mangan blieb kolloidal gelöst, die Flüssigkeit war klar, braun gefärbt und ging durchs Filter. Selbst beim Kochen fiel das Mangan nicht aus. Nach zahlreichen Versuchen fand ich, daß der Niederschlag sich quantitativ ausschied, wenn die kolloidale Lösung bis beinahe zum Kochen erhitzt und ein Tropfen einer verdünnten (1 norm.) Ammonsalzlösung zugefügt wird. Zur Fällung habe ich ca 2 ccm des Füllungsgemisches verwendet.

Versuch 59 u. 60. Die kolloide Lösung wurde ohne Zugabe von Ammonsalz drei Tage unberührt stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich der Niederschlag quantitativ abgeschieden.

Versuch 61 u. 62. Mangankonzentration 1/10000 norm. Fällungsvolumen wie oben. Aus dieser Konzentration fiel Mangan nicht mehr aus. Eine Spur eines rötlichen Niederschlages blieb zwar auf dem Filter zurück, der größere Teil blieb gelöst. In praktischen Fällen ist daher die Lösung entsprechend zu konzentrieren.

Da es in der Praxis öfters vorkommt, daß bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen der Manganlösung größere Mengen von Ammonsalzen beigefügt sind, so habe ich Untersuchungen darüber angestellt, ob eine quantitative Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak bei Anwesenheit größerer Ammonsalzmengen möglich ist.

Die Mangankonzentration war hier wieder 1/10 norm. Das Fällungsvolumen 100 ccm. Angewendet wurde das Fällungsgemisch, erhitzt wurde nach der Fällung auf 50 Grad. Die Waschflüssigkeit war kaltes Wasser.

---

[2]) Dieser Ueberschuß des Fällungsmittels war wegen des bedeutenden Volumen erforderlich.

Versuch 63 u. 64 Die Lösung war bezüglich Chlorammonium 1/norm. (zugegeben wurden 0,53 gr reinstes rückstandfreies Salz). Ein fein verteilter rötlich brauner Niederschlag fiel aus, der sich ziemlich gut abfiltrieren ließ. Das Filtrat und Waschwasser war klar. Jedoch wurden im Filtrat kleine Manganmengen gefunden, die geglüht bei Versuch 61: 1,5 mg Mn_3O_4, bei Versuch 62: 1,3 mg Mn_3O_4 wogen.

Versuch 65 u. 66. Die Lösung war hier bezüglich Chlorammonium 1/2 norm. Fällung wie bei vorigen Versuchen. Gefunden wurden bei Versuch 63: 0,3 mg Mn_3O_4, bei Versuch64: 0,5 mg Mn_3O_4. Wie Versuch 57 und 58 gezeigt haben, ist zur Fällung einer sehr verdünnten Manganlösung die Anwesenheit geringer Ammonsalzmengen erforderlich. Ich habe daher auch den Einfluß bei der Fällung kleinster Manganmengen studiert.

Versuch 67 u. 68 Mangankonzentration 1/1000 norm. Fällungsvolumen 100 ccm. Fällungsgemisch 5 ccm von 1 norm. Ammoniak und 1 norm. Wasserstoffsuperoxyd. Konzentration bezüglich Chlorammonium $^1/_2$ norm. Die Lösung blieb klar, selbst beim Kochen fiel nicht eine Spur eines Manganniederschlages aus.

Versuch 69 u. 70 Wie voriger Versuch, jedoch Konzentration bezüglich Chlorammonium 1/5 norm., erst bei längerem Erhitzen fiel ein brauner Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit zu größeren Flocken zusammenballte. Die Fällung war quantitativ.

Versuch 71 u. 72. Konzentration bezüglich Chlorammonium 1/10 norm. Auf Zugabe der Reagenzien hatte sich die Lösung getrübt, beim Erhitzen der Niederschlag quantitativ abgeschieden.

Versuch 73 u. 74. Konzentration bezüglich Chlorammonium 1/20 norm. Vor der Zugabe des Ammonsalzes fiel der Niederschlag selbst beim Kochen nicht aus. Auf Zugabe von 5 ccm 1/ norm. Chlorammonlösung schied es sich allmählich quantitativ beim Erhitzen ab.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Ammonsalze haben ergeben, daß bei Anwesenheit größerer Mengen das Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nicht ganz quantitativ gefällt wird. Andererseits müssen bei der Abscheidung nach dieser Methode besonders in Lösungen, die sehr wenig Mangan enthalten, Ammonsalze in geringen Mengen vorhanden sein.

Auf Grund der in den vorhergehend beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrungen möchte ich hier noch eine Anweisung zur Fällung des Mangans als Dioxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung beizufügen.

Die in einem mit Uhrglas[1]) bedeckten Becherglas oder Erlenmeyerkolben befindliche neutrale oder schwach salzsaure Mangansalzlösung, die bezüglich des Mangans 1/10 bis 1/100 normal sein kann, wird mit einem Gemisch von gleichen Volumenteilen 1/ norm. Wasserstoffsuperoxyd und 1 norm Ammoniak unter gelindem Umschwenken versetzt, bis zum deutlichen Auftreten von Ammoniakgeruch, dann auf ca 50 Grad erwärmt bis die Gasentwicklung fast aufgehört hat. Der Niederschlag wird aufgerührt und warm filtriert[2]), die an den Wänden hängenden Teilchen gut abgespült, das nicht durch Spülen zu entfernende zunächst unberücksichtigt gelassen.[3]) Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen (bis Silbernitrat in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat keine Chlorreaktion mehr gibt,) und nach später zu gebenden Vorschriften weiter verarbeitet. Die an den Gefäßen, Uhrglas, Glasstab etc festhaftenden Manganniederschlagpartikelchen werden in einigen Tropfen Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst,

[1]) Das Uhrglas ist am besten durchbohrt und mit einem kleinen Trichter versehen.

[2]) Für die Verarbeitung von 100 ccm einer 1/10 norm. Manganlösung sind bereits 2 Filter von 9 cm Durchmesser neben einander erforderlich.

[3]) Bei geringerer Konzentration z. B. 1/100 norm kann das Reinigen der den Gefäßwänden anhängenden Partikelchen mit Hilfe einer Federfahne oder eines Kautschukwischers vorgenommen werden.

die Lösung in ein kleines Porzellanschälchen gespült, dort zur Trockene eingedämpft, mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ norm. Salzsäure aufgenommen und in einem kleinen Volumen mit dem Wasserstoffsuperoxydammoniakgemisch bis zum beginnenden Sieden erhitzt, hierauf einige Tropfen Ammonnitrat zugefügt, umgeschwenkt, die ausgeschiedenen Flocken durch ein kleines Filterchen filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

2) Veraschung der durch die Fällung gewonnenen Niederschläge und Verarbeitung der Rückstände auf wägbare Sauerstoffverbindungen.

Von besonderer Wichtigkeit war die Ueberführung der so gewonnenen Superoxydhydratniederschläge in wägbare Form, bezw. die Untersuchung, welcher Weg am sichersten zu einem gewichtskonstanten Produkt, als das nach den bisherigen Angaben allein das Oxyduloxyd in Betracht kommt, von konstanter Zusammensetzung führt. Zu diesem Zweck war es vor allem von Wichtigkeit zu ermitteln, unter welchen Bedingungen bezw. unter welchen Temperaturen eine Verbindung von der Zusammensetzung des Manganoxyduloxydes erhalten werden kann.

Von der ältesten Anwendung, ein wasserhaltiges, höheres Manganoxyd durch Glühen in das Manganoxyduloxyd überzuführen, wird in Klaproth, Beiträge zur Kenntnis der Mineralien (1802) berichtet. Lange Zeit galt das Oxyduloxyd als die sicherste Wägungsform bis in neuerer Zeit gefunden wurde, daß es schwer sei, besonders bei Anwendung größerer Manganmengen das Oxyd gewichtskonstant von richtiger Zusammensetzung zu erhalten. Es zeigte sich, daß je nach dem stärkeren oder schwächeren Erhitzungsgrad gewisse Mengen höherer Oxyde dem Oxyduloxyd beigemischt zu sein schienen, die eine Gewichtszunahme veranlaßten. Gooch und M. Austin[1]) haben Versuche darüber angestellt, ob sich nicht die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans durch besondere Vorsichtsmaßregeln beim Erhitzen erhalten ließen. Im Platintiegel wird

[1]) Zeitschrift. f. anorg. Chem. 17. S. 268 ff.

zunächst Manganoxyduloxyd durch Behandlung mit Salpetersäure in einhöheres Oxyd übergeführt. Der Platintiegel wurde nun über einem als Mantel dienenden Porzellantiegel, dessen Boden nur schwache Rotglut zeigte, erhitzt. Es sollte ein wasserfreies Mangandioxyd resultieren. Doch konnte dieses nur gelegentlich erhalten werden. Der Platintiegel wurde nun in einen Porzellantiegel gestellt, dessen Boden er berührte und der auf volle Rotglut erhitzt war. Mangansesquioxyd sollte nun entstehen, da die Verbrennungsprodukte das Oxyd nicht erreichen konnten. Diese Sauerstoffverbindung konnte jedoch nicht mit Sicherheit gefunden werden. Der Platintiegel wurde jetzt ohne Umhüllung vollkommen den Verbrennungsgasen eines starken Bunsenbrenners oder breiten Gebläses ausgesetzt. Es resultierte jetzt das Oxyduloxyd. Gooch glaubt daher auf mehrere Versuche gestützt, daß sich auf diese Weise die Schwierigkeiten, die sich bisher bei der Darstellung eines normal zusammengesetzten Oxyduloxydes ergaben, vermeiden ließen. Es sei nur von Wichtigkeit, daß das Glühprodukt mit Salpetersäure befeuchtet werde und der Tiegel ganz von den Flammengasen umhüllt sei. Doch gibt der Autor selbst zu, daß sich gelegentlich ein unrichtiger Wert ergeben könne und hält es für sicherer, das Oxyd in das wasserfreie Sulfat überzuführen und als solches zur Wägung zu bringen. Jannasch[1]) empfiehlt bei Anwendung eines Porzellantiegels auf der Bunsenflamme und dann auf dem Gebläse zu Gewichtskonstanz zu glühen; bei Verwendung eines Platintiegels sei von dem Gebrauch eines Gebläses abzuraten.

Ueber die Temperaturen, bei denen sich die einzelnen Oxydationsstufen des Mangans bilden und bei denen sie in andere Oxyde übergehen, liegt eine interessante Arbeit von R. J. Meyer und Kurt Rötgers[2]) vor. Nach der bisherigen Annahme ginge das Dioxyd bei dunkler Rotglut in das Sesquioxyd und dieses bei höherer Temperatur in das Oxyduloxyd über. Die beiden Autoren fanden, daß das

[1]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl. S. 31.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chem. 57, S. 106.

Mangandioxyd bei 530° Sauerstoff zu entwickeln begann und in Mangansesquioxyd überging. Dieses erwies sich beständig bis 940°, bei welcher Temperatur es sich in Oxyduloxyd zu verwandeln begann. Diese Sauerstoffverbindung nahm über dem Gebläse geglüht nicht mehr an Gewicht zu. Die Zuverlässigkeit des Manganoxyduloxydes sei oft bezweifelt worden. Wenn die Resultate unsicher sind, so liege der Grund an der ungenügenden Erhitzungsdauer.

Bevor die von mir erhaltenen Niederschläge verascht wurden, ging ein teilweises oder vollständiges Trocknen derselben voraus. Dabei habe ich die Beobachtung gemacht, daß, falls der Niederschlag nicht gut vom anhaftenden Wasser befreit worden war, ein kleiner Teil des Mangandioxydhydrates in Lösung ging und in Form von bräunlichen Krusten sich im Trichterhals wieder ausschied. Um diese Erscheinung näher zu studieren, habe ich einen vom Wasser nur wenig befreiten Niederschlag im Thermostaten bei 120° getrocknet. Unterhalb des Trichterhalses befand sich ein kleiner Porzellantiegel zur Aufnahme der etwa abtropfenden Flüssigkeit. Nach dem Trocknen zeigten sich im Trichterhals und Porzellantiegel braune Verdunstungsrückstände, die aufgelöst wurden. Aus der Lösung konnte ich etwas Mangan ausfällen, das geglüht 0,3 mg Mn_3O_4 wog. In Dammer's Handbuch der anorg. Chemie[1]) ist die Löslichkeit des Mangandioxydhydratniederschlages im heißen Wasser erwähnt. Es empfiehlt sich daher, die Niederschläge von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers möglichst zu befreien. (Druck mit der flachen Hand auf den Trichterrand, bis keine Tropfen mehr abfließen oder Absaugen des Wassers.)

Die umfangreichen Untersuchungen, die das Studium des Verhaltens der zur Weiterverarbeitung bestimmten Mangandioxydhydratniederschläge beim Veraschen und Glühen erforderte, möchte ich der Uebersichtlichkeit halber in zwei Gruppen ordnen, die sich dadurch unterscheiden, daß in einem Fall Niederschlag und Filter vollkommen, im zweiten

[1]) Bd. 3, S. 246.

Fall jedoch nur soweit vorgetrocknet wurden, dass das Filter eben noch etwas feucht blieb, keinesfalls aber ganz ausgetrocknet wurde.[1]) Ich möchte diese letztere Operation als „Vortrocknen“ bezeichnen.

I. Trockene Veraschung.

Nimmt man vollständig getrocknete Mangandioxydhydratniederschläge möglichst sorgfältig aus dem Filter, verascht dieses in einem Porzellantiegel, fügt hierauf die Hauptmengen des Niederschlages hinzu, und erhitzt zunächst mit kleiner später mit voller rauschender Bunsenflamme bis zur Gewichtskonstanz, so erhält man ein blauschwarzes, leicht zu zerdrückendes auf der Wage merklich hygroskopisches Produkt[2]) über dessen Zusammensetzung folgende Versuchsreihe Aufschluss geben soll.

Versuch 75: Angewandt 10,5559 gr. = 10,0529 ccm Lösung ergaben nach dem Veraschen (die teerigen Produkte und Kohlepartikelchen mit der Bunsenflamme weggeglüht): 0,3981 gr

3/4 Std. mit allmählich gesteigerter am Ende leicht rauschender Bunsenflamme erhitzt: 0,3973 gr

1 Stde. mit rauschender Flamme erhitzt: 0,3974 gr

1 „ „ „ „ „ : 0,3973 gr

Die erhaltenen Werte ergeben auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3952** gr

Versuch 76a

Angewandt: 10,4880 gr. = 9,9889 ccm Lösung. Das Glühprodukt wog:

1/2Std. mit leicht rauschender Bunsenflamme geglüht 0,3956 gr

3/4 „ „ „ „ „ „ 0,3951 gr

1 „ „ „ „ „ „ 0,3948 gr

1 „ „ „ „ „ „ 0,3949 gr

auf 10 ccm Lösung reduziert, erhält man: **0,3954** gr

---

[1]) Wird das Filter vollkommen ausgetrocknet, so kann es vorkommen, dass beim Zusammenfalten des Papieres kleine Teilchen des Manganniederschlages abspringen und verloren gehen.

[2]) Man beachte die für die Wägung hygroskopischer Substanzen gebotenen Vorsichtsmassregeln.

Der Porzellantiegel (dickwandige, hohe Rose'sche Form) wurde zunächst bedeckt mit einer kleinen Flamme erhitzt, da es sich gezeigt hatte, dass nach Zugabe der Hauptmenge des Niederschlages beim Glühen die grösseren Klümpchen ziemlich heftig zerrissen wurden, wodurch ein Verlust an Substanz eintreten konnte. Die Flamme wurde nun allmählich gesteigert, der Deckel abgenommen, endlich die untere Hälfte des Tiegels der Glut einer vollen rauschenden Bunsenflamme ausgesetzt Dabei befand sich der Tiegel in schiefer Lage, um eine Einwirkung der Flammengase zu vermeiden, und wurde von Zeit zu Zeit gedreht, um eine gleichmässige Erhitzung des Glühproduktes zu ermöglichen.

Vergleicht man das so erhaltene Gewicht mit den nach der Sulfatmethode gefundenen Werten, so ergibt sich, dass der erhaltene Glührückstand dem Sesquioxyd nahekommt. Denn 10 ccm meiner Lösung ergaben im Mittel 0,7532 gr $MnSO_4$. Diese entsprechen 0,3939 gr Mn_2O_3. Es ist also noch eine Differenz von + 1,3 mg. bezw. + 1,5 mg. vorhanden. Um eine Erklärung für diesen Gewichtsüberschuss zu finden, habe ich deshalb im Folgenden Untersuchungen über das erhaltene Oxyd angestellt. Es liegt bei einer ammoniakalischen Fällung nahe, dass der Niederschlag etwas Kieselsäure eingeschlossen enthält. Um mich zu überzeugen, ob das Gewicht des im Tiegel hinterbleibenden Glühproduktes nicht durch etwa vorhandene Kieselsäure beeinflusst würde, habe ich bei folgenden Versuchen diese abgeschieden Nach erfolgter Gewichtskonstanz wurde der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd in einem kleinen mit einem Uhrglas bedeckten Bechergläschen gelöst, die Lösung in ein Porzellanschälchen übergespült und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die ausgeschiedene Kieselsäure sorgfältig abfiltriert, anfangs mit verdünnter Salzsäure, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Versuch Nr. 77. Angewandt: 10,4804 gr. = 9,9810 ccm Lösung. Nach dem Veraschen wurden gefunden: Mit der Bunsenflamme zur Konstanz geglüht: 0,3946 gr
Nach Abzug der gef. Kieselsäure (0,4 mg) ergibt sich: **0,3942** gr Mn_2O_3
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3950** gr Mn_2O_3
Differenz: + 1,1 mg

Versuch 78: 10,4780 gr = 9,9787 ccm Lösung ergaben: 0,3942 gr
Nach Abzug der Kieselsäure (0,4 mg): **0,3938** gr Mn_2O_3
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3945** gr Mn_2O_3
Differenz: + 0,6 mg

Die erhaltenen Werte nähern sich nach Abzug der Kieselsäure bereits ziemlich dem Normalgewicht des Sesquioxydes. Aus den beiden Versuchen geht auch hervor, dass zur Erzielung genauerer Resultate die im Glührückstand enthaltene Kieselsäure nicht vernachlässigt werden darf, sondern bestimmt werden muss. Es bleibt immer noch eine Differenz von + 0,6 bezw. + 1,1 mg. Bei den bisherigen Versuchen war das Oxyd in grösseren und kleineren Klümpchen im Tiegel verteilt. Da es nun leicht sein konnte, dass die grösseren Partikelchen noch einen Kern eines höheren Oxydes eingeschlossen enthielten, der sich durch das ihn umhüllende Sesquioxyd mehr oder weniger der Glühhitze und dadurch einer Zersetzung entzog, habe ich bei den nun folgenden Versuchen den an und für sich weichen Veraschungsrückstand fein gepulvert, um dadurch eine möglichst gleichmässige Erhitzung der Substanz zu erzielen. Zum Zerkleinern diente mir ein Glasstäbchen, das an dem einen Ende pistillartig verbreitert war. Die am Pistillchen noch hängenden Partikelchen wurden mittels einem mit Alkohol befeuchteten, quantitativen Stückchen Filtrierpapier entfernt, dieses, um eine Reduktion der Hauptmenge zu vermeiden, am Platindraht über dem Tiegel verbrannt.

Versuch 79: Angewandt: 10,4969 gr = 9,9967 ccm Lösung. Nach dem Veraschen und Glühen bis zur Ge-

wichtskonstanz erhielt ich: 0,3950 gr
Nach Abzug der Kieselsäure (0,5 mg):
0,3945 gr Mn_2O_3
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3946** gr
Differenz: + 0,7 mg.

Versuch 80. Angewandt: 10,4618 gr = 9,9632 ccm Lösung. Nach dem Veraschen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz erhielt ich: 0,3934 gr
Nach Abzug der Kieselsäure (0,3 mg): **0,3931** gr
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3945** gr Mn_2O_3
Differenz: + 0,6 mg.

Versuch 79 und 80 haben ergeben, dass auch nicht durch Zerkleinern des Glührückstandes ein Mangansesquioxyd dargestellt werden kann, dem nicht Spuren eines höheren Oxydes beigemischt sind. Doch ist die Annäherung an die Normalwerte bereits eine so grosse (Differenz im Mittel + 0,6 mg), dass die Methode quantitativ brauchbare Resultate liefert. Um das Verfahren noch abzukürzen und die immerhin zeitraubende Abscheidung der Kieselsäure zu vermeiden, habe ich mir die Erfahrungen zu nutze gemacht, die Herr stud. P. Wolfrum in unserem Laboratorium über den Kieselsäuregehalt in Ferrihydroxydniederschlägen, die mittels Ammoniak gefällt wurden, gesammelt hat. Er hat nämlich gefunden, dass bei Anwendung von frisch destilliertem Ammoniak die erhaltenen Niederschläge Kieselsäurefrei sind, dass also keine Kieselsäure aus den Gefässen aufgenommen wird. Ich habe daher frisch destilliertes, auf den Gehalt volumetrisch bestimmtes Ammoniak zu der Fällung meiner Manganniederschläge, die für die beiden folgenden Versuche hergestellt wurden, verwendet.

Versuch 81. 10,4732 gr. = 9,9789 ccm Lösung ergaben: 0,3937 gr Mn_2O_3
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3943** gr „
Differenz: + 0,4 mg

Die Untersuchung auf Kieselsäure fiel negativ aus.

Versuch 82. 10,5108 gr. = 10,010 ccm Lösung ergaben: 0,3950 gr Mn_2O_3

Nach Abzug der Kieselsäure (0,1 mg): 0,3948 gr Mn_2O_3
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3946** gr „
Differenz: + 0,6 mg

Die gefundenen Werte stimmen mit den früheren überein. Es hat sich tatsächlich gezeigt, dass durch Anwendung von frisch destilliertem Ammoniak ein kieselsäurefreies Glühprodukt direkt erhalten werden kann und die Abscheidung von Kieselsäure sich als überflüssig erweist.

Als Beweis für die praktische Anwendbarkeit der Sesquioxydmethode mögen hier einige Beispiele mit kleineren Manganmengen folgen, die durch Verdünnung meiner Lösung erhalten wurden.

Versuch 83: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0394 gr Mn_2O_3 ergaben nach der Veraschung:
20 Min. mit leicht rauschender Bunsenflamme geglüht: 0,0396 g Mn_2O_3
20 Min. mit leicht rauschender Bunsenflamme geglüht **0,0396** „ „
Differenz: + 0,2 mg
Der Niederschlag liess sich bei diesem Versuch noch ziemlich vollständig aus dem Filter nehmen.

Versuch 84: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0394 gr Mn_2O_3 ergaben nach dem Veraschen:
20 Min. m. rauschender Bunsenflamme geglüht 0,0395 g Mn_2O_3
15 „ „ „ „ **0,0395** „
Differenz: + 0,1 mg

Versuch 85: 10 ccm Lösung = 0,0039 gr. Mn_2O_3 ergaben nach dem Veraschen:
15 Min. m. rauschender Bunsenflamme geglüht 0,0038 g Mn_2O_3
„ „ „ „ „ **0,0038** „
Differenz: — 0,1 mg

Versuch 86: 10 ccm Lösung = 0,0039 g Mn_2O_3 ergaben nach dem Veraschen:
15 Min. m. rauschender Bunsenflamme geglüht 0,0039 g
15 „ „ „ „ **0,0039** g
Differenz: keine

Bei Versuch 85 und 86 konnten Niederschlag und Filter nicht mehr getrennt verascht werden. Etwa durch

Reduktion gebildetes Oxyduloxyd kann hier keinen Einfluss mehr auf das Gewicht des erhaltenen Glührückstandes ausüben, da das Normalgewicht von Sesquioxyd und Oxyduloxyd bei so geringen Mengen nicht mehr differiert.

Wie die bisherigen Versuche gezeigt haben, gibt die Bestimmung des Mangans als Sesquioxyd sichere und quantitative Resultate. Die erhaltenen Werte sind zwar immer etwas zu hoch (ca $^1/_7$ %) doch stimmen sie unter sich gut überein. Dieser geringe Mangel wird ausgeglichen durch die Einfachheit der Hilfsmittel sowie durch die Schnelligkeit, mit der hier das Mangan bestimmt werden kann. Gebläse und Platintiegel, die, wie in späteren Versuchen gezeigt werden soll, zur Erzielung von sicheren Oxyduloxydwerten unbedingt erforderlich sind, werden hier durch Porzellantiegel und Bunsenflamme ersetzt. Die mürbe Konsistenz des Niederschlags ermöglicht ein vollständiges Zerkleinern. Von Wichtigkeit ist bei der Bestimmung als Sesquioxyd nur, dass das Glühprodukt mit keinerlei reduzierenden Substanzen wie Filtrierpapier oder Flammengasen in Berührung kommt, da sonst ein Teil des Sespuioxydes in niedrige Oxyde übergeht und nur durch mehrstündiges Glühen auf sein normales Gewicht wieder gebracht werden kann.

In vorstehendem habe ich den Fall behandelt, dass der Mangandioxydhydratniederschlag lediglich im Porzellantiegel unter Anwendung einer Bunsenflamme in eine Wägungsform übergeführt werden soll Von der Untersuchung des 2. Falles, der Verarbeitung des Niederschlags im Platintiegel unter Benützung eines Gebläses — es ist dies das von den ältesten Autoren bis in die Neuzeit fast ausschliesslich gebrauchte Verfahren — habe ich abgesehen, da ich mich mit demselben im folgenden Abschnitt ausführlich zu beschäftigen gedenke.[1])

[1]) Ein Hauptgrund, warum ich mich mit diesen Verfahren hier nicht beschäftige, liegt darin, dass der vollkommen getrocknete Niederschlag beim Glühen im Platintiegel über dem Gebläse glasharte Klümpchen bildet, deren vollständige Überführung in Oxyduloxyd nicht gelingt.

2) Veraschung des feuchten Niederschlages.

Die Art, wie bei diesen Versuchen der Niederschlag vorbereitet wurde, habe ich bereits S. 42 dargelegt. In einer Reihe von Fällen habe ich das aus dem Trichter genommene Filter über einer Metallplatte unter Zuhilfenahme einer einfachen Stützvorrichtung vorgetrocknet. Es ist damit der Vorteil verbunden, dass das Fortschreiten des Austrocknungsvorganges besser beobachtet werden konnte. Beide Filter wurden zusammengefaltet, leicht in den Tiegel hineingedrückt, mit einem Stück Filtrierpapier bedeckt, im schiefgelegten Platintiegel verascht. Mit einer rauschenden Bunsenflamme wurden die teerigen und kohligen Reste vollständig verflüchtigt und dann gewogen.

Versuch 87: 10,4791 g = 9,9807 ccm Lösung ergaben wie oben geschildert verarbeitet:
0,3730 g Veraschungsrückstand.

Versuch 88: 10,4674 g = 9,9686 ccm Lösung ergaben:
0,3777 g Veraschungsrückstand.

Versuch 89: 10,4698 g = 9,9709 ccm Lösung ergaben:
0,3823 gr Veraschungsrückstand.

Versuch 90: 10,4605 g = 9,9668 ccm Lösung ergaben:
0,3836 gr Veraschungsrückstand.

Der Unterschied war nur der, dass bei Versuch 87 und 88 rasch, d. h. mit schnell gesteigerter, grosser Bunsenflamme, bei Versuch 89 und 90 mit sehr langsam gesteigerter Flamme verascht wurde. Die erhaltenen Resultate ergeben, reduziert auf 10 ccm Lösung:

Versuch 87: **0,3737** gr
„ 88: **0,3789** „

Versuch 89: **0,3834** „
„ 90: **0,3849** „

10 ccm meiner Lösung müssen enthalten: 0,3804 gr Mn_3O_4, berechnet aus dem bei der Gehaltsbestimmung der Lösung erhaltenen Mangansulfatgewichten (im Mittel: 0,7532g s. S. 28). Ein Vergleich der vier erhaltenen Glührückstands-

werte zeigt, dass je zwei derselben unter sich wenn auch innersalb ziemlich weiter Grenzen übereinstimmen und zwar derart, dass das eine Paar unter, das andere über dem Normalwert 0,3804 liegt

Um über diese Ursache der Differenz Aufschluss zu bekommen, wurde nun auf einem guten Gebläse weiter erhitzt und es zeigte sich bei Versuch 87 und 88 ein bedeutendes Zunehmen, bei Versuch 89 und 90 ein bedeutendes Abnehmen der ursprünglichen Werte.

Zu Versuch 87. Ich erhielt:

1/2 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3758 g
„ „ „ „ „ „	0,3778 g
„ „ „ „ „ „	0,3781 g
„ „ „ „ „ „	0,3783 g
„ „ „ „ „ „	0,3787 g
„ „ „ „ „ „	0,3790 g
„ „ „ „ „ „	0,3790 g
reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3797** g

Zu Versuch 88:

1/2 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3781 g
„ „ „ „ „ „	0,3788 g
„ „ „ „ „ „	0,3791 g
„ „ „ „ „ „	0,3793 g
„ „ „ „ „ „	0,3792 g
reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3804** g

Zu Versuch 89:

1 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3814 g
„ „ „ „ „ „	0,3815 g
„ „ „ „ „ „	0,3815 g
reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3826** g

Zu Versuch 90:

1 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3807 g
1 „ „ „ „ „	0,3804 g
1/2 „ „ „ „ „	0,3800 g
1/2 „ „ „ „ „	0,3801 g
reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3814** g

Wie aus den Versuchen zu ersehen ist, nähern sich sowohl die bei der raschen, als auch bei der langsamen Veraschung erhaltenen Rückstände auf dem Gebläse geglüht einem Wert, der, wenn auch innerhalb gewisser Grenzen dem Normalgewicht des Oxyduloxyds (= 0,3804) naheliegt, und zwar konnten die ursprünglich höheren Veraschungsrückstände schneller in ein konstantes Glühprodukt übergeführt werden, als die ursprünglich niedrigeren Werte. Daraus folgt: dass die niedrigeren Werte (Versuch 87 und 88) die bei rascher Veraschung des feuchten Filters erhalten wurden, zu einer Sauerstoffverbindung führten, die unter dem Mangan-Sauerstoffverhältnis 3:4 liegen. Das Mehrgewicht der höheren Werte (Versuch 89 und 90) ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die Temperatur des Bunsenbrenners nicht hinreicht, die Bildung von Sesquioxyd vollständig zu verhindern, dass also dem vermutlich vorherrschenden Oxyduloxyd bereits eine kleine Menge Sesquioxyd beigemischt ist. Durch die verschiedene Beschaffenheit des Veraschungsrückstandes bei der raschen und langsamen Veraschung sowie durch das verschiedene Verhalten beim Glühen auf dem Gebläse fühlte ich mich veranlasst, nach jeder der beiden Richtungen hin eingehende Untersuchungen vorzunehmen.

a) Rasches Verfahren.

Ich möchte zunächst eine genauere Beschreibung der raschen Veraschung der feuchten Niederschläge geben. Die beiden Filter, zusammengefaltet in den Tiegel gegeben, und mit Filtrierpapier bedeckt, wurden im schiefgelegten Platintiegel mit einer etwa 10 cm hohen nicht leuchtenden Bunsenflamme so erhitzt, dass nur die untere Tiegelseite von der Flamme getroffen wurde. Die Temperatur wurde nun rasch gesteigert, Brenner und Tiegel änderten dabei ihre Lage nicht. Erst wenn mit leicht rauschender Flamme die Filter verkohlt waren, habe ich den Tiegel vorsichtig gedreht, da anderseits leicht Verluste durch Herausschleudern einzelner Teilchen aus dem Tiegel entstehen, wenn diese mit der glühenden Tiegelwand in Berührung kommen. Mit

einer rauschenden Bunsenflamme habe ich zuletzt Teer und Kohleteilchen verflüchtigt, den Veraschungsrückstand gewogen. Zur vollständigen Veraschung waren etwa 20—30 Minuten erforderlich.

Der Rückstand war rötlich braun, hart und spröde, in grössere Stücke zerteilt.

Ich habe im folgenden versucht, das durch die Veraschung erhaltene Oxyd durch entsprechend langes Glühen über dem Gebläse in ein gewichtskonstantes Glühprodukt überzuführen. Der schiefgelegte Tiegel wurde von Zeit zu Zeit während des Glühens gedreht.

Versuch 91: Angewandt: 10,5050 gr = 10,0044 ccm Lösung.

Veraschungsrückstand wog: 0,3682 gr

Ich erhielt:

1/2	Stunde	über	dem	Gebläse	geglüht:	0,3697 gr
1/2	„	„	„	„	„	0,3704 gr
1/2	„	„	„	„	„	0,3713 gr
3/4	„	„	„	„	„	0,3725 gr
1	„	„	„	„	„	0,3735 gr
1	„	„	„	„	„	0,3747 gr
1	„	„	„	„	„	0,3751 gr
1	„	„	„	„	„	0,3757 gr
1	„	„	„	„	„	0,3761 gr

Der Endwert ergibt auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3759** gr

Versuch 92: Angewandt: 10,4710 ccm = 9,9720 gr Lösung. Der Veraschungsrückstand wog: 0,3670 gr.

1	Stunde	über	dem	Gebläse	geglüht	0,3707 gr
1 1/2	„	„	„	„	„	0,3725 gr
2	„	„	„	„	„	0,3739 gr
2	„	„	„	„	„	0,3743 gr
2	„	„	„	„	„	0,3749 gr
2	„	„	„	„	„	0,3754 gr
2	„	„	„	„	„	0,3762 gr

Der Endwert gibt auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3773** gr

Die Versuche wurden abgebrochen, nachdem über dem

Gebläse bei Versuch 91 7 1/4 Stunden, bei Versuch 93 12 1/2 Stunden geglüht worden war. Die Differenz beträgt noch — 4,5 mg bezw. — 3,1 mg. Es ist aus den Versuchen zu ersehen, wie schwierig sich die Überführung solcher sauerstoffärmerer Veraschungsrückstände in Oxyduloxyd durch Glühen über dem Gebläse gestaltet. Schon aus praktischen Gründen muss hievon abgesehen werden. Da wie bereits erwähnt, der durch die rasche Veraschung erhaltene Rückstand eine harte, auf einige grössere Klümpchen verteilte Masse darstellt, so habe ich es nun versucht, durch Zerkleinerung der größeren Teilchen eine gleichmäßige Erhitzung des Glühproduktes zu erzielen, um dadurch zu einem konstanten Gewicht ohne zu großen Energieverbrauch zu gelangen. Das Pulvern ist hier mit Schwierigkeiten verbunden, da ein Glasstäbchen zu sehr angegriffen wird. Ich habe mich daher in diesem Falle eines Achatpistillchens bedient, das speziell für diesen Zweck angefertigt wurde. (Länge 8 cm, Durchmesser des verdickten Endes 3/4 cm, des Stieles 1/3 cm.) Der Tiegel war während des Zerkleinerns mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt, etwa abspringende Substanzteilchen wurden über Glanzpapier aufgefangen. Sehr fein zerrieben konnte das Glühprodukt auch jetzt nicht werden, wie es beim Sesquioxyd der Fall war: es blieb immer grobkörnig. Besonders hart ist das einmal auf dem Gebläse geglühte Oxyd, etwas leichter pulverisierbar ist der Veraschungsrückstand.

Versuch 93: Angewandt: 10,5554 gr. = 10,0524 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog: 0,3765 gr. Er wurde zerkleinert und auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Ich erhielt 0,3818 gr Mn_3O_4. Die Kieselsäure wurde bei diesen Versuchen nicht bestimmt. Sie ergibt wie aus den Versuchen 75 bis 80 ersichtlich, im Mittel von gut übereinstimmenden Werten 0,4 mg. Nach Abzug der Kieselsäure werden: 0,3814 gr Mn_3O_4 erhalten, reduziert: 0,3794 g Mn_3O_4. Differenz: — 1,0 mg.

Versuch 94: Angewandt: 10,5236 gr = 10,0221 ccm

Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3721 gr. Nach dem Glühen auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhielt ich: 0,3790 gr Mn_3O_4
Nach Berücksichtigung der Kieselsäure: 0,3786 gr „
Auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3778** gr „
Differenz — 2,6 mg.

Die Versuche ergeben, dass sich durch das Zerkleineru der Substanz zwar mit etwas größerer Annäherung Manganoxyduloxydwerte gewinnen lassen, doch sind die Resultate immer noch zu schwankend. Im folgenden habe ich versucht, den Veraschungsrückstand vor dem Glühen über dem Gebläse mit der Bunsenflamme zu erhitzen, da es möglich war, dass hier durch Aufnahme von Sauerstoff ein höheres Oxyd entsteht, dessen Beschaffenheit eine leichtere Überführung in Oxyduloxyd durch stärkeres Erhitzen über dem Gebläse ermöglichte.

Versuch 95: Angewandt: 10,5026 gr = 10,0022 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog: 0,3696 gr. Ich erhielt:
2 Stunden mit rauschender Bunsenflamme erhitzt: 0,3751 gr
2 „ „ „ „ „ 0,3765 gr
2 „ „ „ „ „ 0,3772 gr
Nun wurde zerkleinert:
1 Stunde mit leicht rauschender Bunsenflamme erhitzt: 0,3796 gr
2 „ „ „ „ „ 0,3818 gr
Das Glühen wurde über dem Gebläse fortgesetzt:
1 Stunde über dem Gebläse erhitzt: 0,3787 gr
1 „ „ „ „ „ 0,3787 gr
Ergebnis: 0,3787 gr Mn_3O_4
Nach Berücksichtigung der Kieselsäure 0,3783 gr „
reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3784** gr „
Differenz — 2,0 mg.

Versuch 96: Angewandt: 10,5245 gr = 10,0230 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0.3657 gr.
Ich erhielt:

1 Std. m. rauschender Bunsenflamme erhitzt:	0,3773 gr	
$1^1/_2$ „ „ „ „	0,3801 gr	
$^3/_4$ „ „ „ „	0,3810 gr	
1 Std. über dem Gebläse geglüht:	0,3796 gr	
1 „ „ „ „ „	0,3798 gr	
Ergebnis:	0,3798 gr	Mn_3O_4
Nach Abzug eines mittl. Kieselsäurewertes (0,4 mg):		
	0,3794 gr	„
reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3783** gr	
Differenz	— 2,1 mg.	

Wie aus den Versuchen zu ersehen izt, nehmen die Werte über der Bunsenflamme bedeutend an Gewicht zu, sodaß sie bereits über dem normalen Gewicht des Oxydul-oxyds zu liegen kommen. Über dem Gebläse geglüht findet wieder ein bedeutendes Abnehmen statt und es ergibt sich als Endwert ein zu niedriges Resultat. Daraus ist zu schließen, daß über der Bunsenflamme zwar eine oberflächliche Oxydation und damit bedingte Gewichtszunahme stattgefunden hat, daß aber die im Kern der größeren Teilchen eingeschlossenen niederen Oxydationsstufen nicht oxydiert wurden und auch über dem Gebläse geglüht, keinen Sauerstoff mehr aufnahmen, wodurch zu niedrige Endwerte erhalten wurden.

Anlehnend an ein Verfahren von Gooch (siehe Seite 40), niedere Oxydationsstufen des Mangans durch Behandlung mit Salpetersäure in höhere überzuführen, habe ich mich des gleichen Mittels bei meinen Versuchen bedient. Den durch die Veraschung erhaltenen Rückstand habe ich mit konzentrierter reiner Salpetersäure befeuchtet und bedeckt ca. 20 Minuten mäßig erwärmt. Über dem Freiluftbad wurde die überschüssige Salpetersäure mit einer kleinen Flamme allmählich verflüchtigt, hierauf der glänzende schwärzliche Rückstand im bedeckten Tiegel zuerst mit einer ganz kleinen, später gesteigerten Bunsenflamme erhitzt.[1])

[1]) Diese Vorsicht ist zu beachten, da beim Erhitzen unter Entweichen von Stickstoffperoxyd der Niederschlag ziemlich heftig zerknistert.

Das so erhaltene Oxydationsprodukt war mürbe, in viele Teilchen zersprungen und leicht zerreibbar. Es wurde kurze Zeit mit einer rauschenden Bunsenflamme über dem Gebläse geglüht.

Versuch 97: Angewandt: 10,5186 gr = 10,0172 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3696 gr; wie oben beschrieben mit Salpetersäure behandelt, erhielt ich:

2 Min. m. rauschender Bunsenflamme geglüht 0,3801 gr
(Zunahme + 10,5 mg)

Nach dem Zerkleinern

1 Stunde über dem Gebläse geglüht 0,3808 gr
1 „ „ „ „ „ 0,3809 gr
Ergebnis: 0,3809 gr Mn_3O_4
Nach Abzug eines mittleren Kieselsäurewertes (0,4 mg): 0,3805 gr „
Endwert reduziert auf 10 ccm ergibt: **0,3800** gr „
Differenz: — 0,4 mg.

Versuch 98: Angewandt: 10,5687 gr = 10,0651 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3766 gr

Mit Salpetersäure behandelt erhilt ich:

2 Min. m. rauschender Bunsenflamme geglüht: 0,3920 gr

Nach dem Zerkleinern:

1 Stunde über dem Gebläse geglüht: 0,3851 gr
1 „ „ „ „ „ 0,3829 gr
1 „ „ „ „ „ 0,3829 gr
Ergebnis: 0,3829 gr Mn_3O_4
Nach Abzug der Kieselsäure: 0,3825 gr
auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3800** gr Mn_3O_4
Differenz: — 0,4 mg

Die Versuche ergeben hier quantitative Werte. Es ist dies wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß durch das Befeuchten mit Salpetersäure die Gesamtmenge des Glühproduktes durchdrungen und oxydiert worden ist. Es mag hier ferner von Bedeutung gewesen sein, daß das durch Einwirkung von Salpetersäure höher oxydierte Produkt infolge seiner geringen Härte sich leichter zerreiben und dadurch über dem Gebläse vollständiger in Oxyduloxyd

überführen ließ. Ich bin überzeugt, daß sich auch bei den früheren Versuchen genauere Werte ergeben hätten, wenn nicht durch die Härte des Veraschungsproduktes ein feineres Zerreiben unmöglich gemacht worden wäre. Wenn durch schnelle feuchte Veraschung niedrige Veraschungsrückstände erhalten werden, so möchte ich obiges Verfahren als das einzige empfehlen, das zu quantitativen Resultaten führt.

Zu den Versuchen über die rasche feuchte Veraschung möchte ich noch anfügen, dass beim Veraschen der beiden Filter nacheinander, sowie kleinerer Manganmengen das Gewicht des erhaltenen Rückstandes wenig unter, meist über dem Normalgewicht des Oxyduloxyds liegt.

Versuch 99: Angewandt: 10,5043 gr = 10,0037 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3772 gr. Nach dem Zerkleinern und Glühen bis zur Gewichtskonstanz erhielt ich 0,3806 gr. Nach Berücksichtigung der Kieselsäure auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3801** gr Mn_3O_4. Differenz: — 0,30 mg.

Versuch 100: Angewandt: 10,5334 gr = 10,0314 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3825 gr. Nach dem Zerkleinern bis zur Gewichtskonstanz geglüht erhielt ich: 0,3814 gr Mn_3O_4.

Nach Berücksichtigung der Kieselsäure auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3802** gr Mn_3O_4. Differenz: — 0,2 mg. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Veraschungsrückstände die schon nahe dem Normalgewicht von Oxyduloxyd liegen, leicht in dieses übergeführt werden können.

b) Langsames Verfahren.

Die Niederschläge wurden hier wie im vorigen Kapitel angegeben vorgetrocknet. Die Veraschung selbst wurde so geleitet, daß der schiefgelegte Platintiegel anfangs mit einer kleinen, ca 5 cm hohen nicht leuchtenden Bunsenflamme erwärmt wurde. Zwischen Flammenspitze und Tiegelwand blieb ein Abstand von 7—10 cm. Im Verlauf von 1—$1^1/_2$ Stunden war die Höhe und Luftzufuhr der Flamme allmählich gesteigert worden. Eine rauschende Bunsenflamme

habe ich erst zur Verflüchtigung der Teer- und Kohleteilchen verwendet. Der im Tiegel zurückbleibende Veraschungsrückstand war gänzlich verschieden von dem durch rasches, feuchtes Veraschen erhaltenen. Er war in viele Teilchen zerfallen, äußerlich bräunlich, im Innern schwarz, mürbe, daher leicht zu zerdrücken, dem in Porzellantiegel erhaltenem Sesquioxyd ziemlich ähnlich. Er stellte also nach seinen äußeren Eigenschaften eine Substanz vor, die sehr geeignet schien, sich in eine konstante Verbindung überführen zu lassen. Ich habe daher hier eingehendere Versuche über das Verhalten beim Glühen angestellt.

Der Tiegel wurde zunächst nach der Veraschung über dem Gebläse geglüht (unterer Teil des schiefgelegten Tiegels, dem Gebläse ausgesetzt, hie und da gedreht).

Versuch 101: Angewandt: 10,4811 gr = 9,9817 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand ergab:

1/2 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3830 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3831 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3842 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3844 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3843 gr

Der Endwert gibt auf 10ccm Lösung reduziert: **0,3850** gr Mn_3O_4

Differenz: + **4,6** mg.

Versuch 102: Angewandt: 10,5135 gr = 10,0125 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand ergab:

1/2 Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3851 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3857 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3861 gr
1/2 „ „ „ „ „	0,3860 gr

Endwert auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3855** gr Mn_3O_4

Differenz: + 5,5 mg.

Wie die Versuche zeigen, hatte über dem Gebläse eine bedeutende Gewichtszunahme des Glühproduktes stattgefunden, die bei Versuch 101 um 4,6 mg, bei Versuch 102 um 5,5 mg mehr betrug als das berechnete Normalgewicht des Oxyduloxyds (= 0,3804 gr).

Bei einigen wie oben ausgeführten Versuchen fiel es

mir auf, daß, wenn ich mit dem Gebläse wechselte, eine Zunahme des Glühproduktes stattfand, die sich wieder ausglich, wenn ich auf das ursprünglich benützte Gebläse zurückkehrte.

Versuch 103: Angewandt: 10,5407 gr = 10,0384 ccm Lösung. Der Glührückstand ergab:

I.	½ Stunde über dem Gebläse geglüht	0,3850 gr
II.	½ „ „ „ „ „	**0,3866** gr
III.	½ „ „ „ „ „	0,3850 gr
IV.	½ „ „ „ „ „	0,3844 gr
V.	½ „ „ „ „ „	0,3845 gr

Der Endwert auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3829** gr Mn_3O_4

Differenz + 2,5 mg.

Es wurde immer das gleiche Gebläse benützt, nur zwischen Wägung I und III ein schwächeres.

Versuch 104: Angewandt: 10,4932 gr = 9,99314 ccm Lösung. Der Glührückstand ergab:

I.	½ Stunde über dem Gebläse geglüht	0,3822 gr
II.	½ „ „ „ „ „	**0,3832** gr
III.	½ „ „ „ „ „	0,3812 gr
IV.	½ „ „ „ „ „	0,3812 gr

Der Endwert auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3815** gr Mn_3O_4

Differenz + 0,9 mg.

Zwischen I und III wurde ein schwächeres Gebläse verwendet. Um über diese Erscheinung Aufschluß zu bekommen, habe ich die Temperaturen der beiden von mir verwendeten Gebläse mittelst des Le Chatelier'schen Thermoelementes gemessen. Die Maximaltemperatur des stärkeren Gebläses betrug über 1600 Grad, im Platintiegel gemessen 1100 Grad; die Maximaltemperatur des schwächeren Gebläses etwa 1550 Grad, im Platintiegel gemessen 900 Grad. Wie die beiden Versuche zeigen, können nur mittels eines guten Gebläses mit genügender Luftzufuhr Werte erhalten werden, die dem Oxyduloxyd nahe kommen. Es ist aber immer noch bei beiden Versuchen ein Gewichtsüberschuß vorhanden. Da es möglich wäre, daß an den Stellen wo die Substanz

mit den glühenden Platinwänden in Berührung kommt, sich das Oxyduloxyd gebildet hat, an den weniger erhitzten Stellen dagegen eine Sauerstoffaufnahme unter Bildung eines höheren Oxydes stattgefunden hat, so habe ich es bei folgenden Versuchen durch sorgfältiges Zerkleinern des leicht pulverisierbaren Veraschungsrückstandes erwartet, genauere Werte zu erhalten. Das Zerkleinern wurde wie früher beschrieben (Siehe S. 52) vorgenommen, das zur Reinigung des Pistillchens verwendete Filtrierpapier am Platindraht verbrannt, um Reduktionen zu vermeiden.

Versuch 105: Angewandt: 10,5066 gr = 10,0059 ccm Lösung. Der Glührückstand wog 0,3840 gr. Er wurde zerkleinert und es ergaben sich bis zur Gewichtskonstanz geglüht: 0,3814 gr Mn_3O_4. Nach Abzug der Kieselsäure erhielt ich, auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3811** gr Mn_3O_4

Differenz + 0,7 mg

Versuch 106: Angewandt: 10,5016 gr = 10,0011 ccm Lösung. Der Glührückstand wog 0,3839 g
Es wurde zerkleinert; nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz erhielt ich: 0,3814 g
Der Endwert gibt auf 10 ccm Lösung reduziert; nach Berücksichtigung der Kieselsäure: **0,3810** g Mn_3O_4

Differenz + 0,6 mg

Die Versuche geben noch immer etwas zu hohe Resultate. Betrachtet man das erhaltene Oxyd genauer, so kann man über einer rötlichen Grundmasse, die in der Farbe dem Oxyduloxyd entspricht, besonders in der Mitte eine schwarz gefärbte Schichte erkennen. Diese dunklen Partieen gleichen in der Farbe dem im Verlaufe der bisherigen Untersuchungen gelegentlich erhaltenen höheren Oxydationsstufen, besonders aber dem Sesquioxyd. (S. S. 42). Es liegt also die Vermutung nahe, daß die weniger stark erhitzten Teile des Glühproduktes Sauerstoff aufnehmen und in ein höheres Oxyd übergehen.

Um diese Ansicht zu bestätigen, habe ich bei folgenden Versuchen den feingepulverten Rückstand längere Zeit auf

dem Gebläse geglüht, hierauf nach jedesmaligem Erhitzen mit einem Glasstäbchen gut gemischt.

Versuch 107: Angewandt: 10,5107 gr = 10,0098 ccm Lösung. Der Glührückstand wog 0,3829 gr. Nach dem Zerkleinern erhielt ich:

I.	½	Stunde	über dem	Gebläse	geglüht	0,3825 gr
II.	½	„	„	„	„	0,3827 gr
III.	½	„	„	„	„	0,3814 gr
IV.	5	Min.	„	„	„	0,3810 gr
V.	5	„	„	„	„	0,3810 gr

nach Wägung II — nach Wägung IV wurde die Substanz vor dem Glühen gemischt. Der Endwert ergibt auf 10 ccm Lösung reduziert: 0,3806 gr Mn_3O_4

Nach Abzug der Kieselsäure: (0,2 mg) **0,3804** gr „

Differenz: keine

Versuch 108: Angewandt: 10,5096 gr = 10,0088 ccm Lösung. Veraschungsrückstand wog: 0,3839 gr,

Nach dem Zerkleinern erhielt ich:

I.	1	Stunde	über dem	Gebläse	geglüht	0,3835 gr
II.	½	„	„	„	„	0,3852 gr
III.	½	„	„	„	„	0,3826 gr
IV.	½	„	„	„	„	0,3817 gr
V.	½	„	„	„	„	0,3817 gr

nach Wägung II—IV wurde die Substanz vor dem Glühen gemischt. Der Endwert ergibt auf 10 ccm Lösung reduziert: 0,3812 gr Mn_3O_4

Nach Abzug der Kieselsäure (0,5 mg) **0,3807** gr „

Differenz + 0,3 mg.

Wie aus den beiden Versuchen deutlich zu ersehen ist, fand tatsächlich auf dem Gebläse eine Gewichtszunahme statt (siehe Versuch 107/II. und Versuch 108/II.), wobei sich auch an einigen Stellen dunkelgefärbte Schichten bildeten. Durch das Mischen und nachfolgendes Glühen konnten die beigemischten höheren Oxyde in das Oxydul-oxyd übergeführt werden, was zu einer Gewichtsabnahme führen mußte. Da nach der jedesmaligen Mischung das

Glasstäbchen mit Filtrierpapier von den anhaftenden Substanzteilchen gereinigt, das Papier am Platindraht verbrannt werden mußte, so habe ich bei folgenden Versuchen das Verfahren dahin vereinfacht, daß ich nach dem Pulverisieren des Rückstandes und einmaligem Glühen einen dicken Platindraht in den Tiegel gegeben habe, der mitgeglüht und zum Mischen des Glühproduktes mitgewogen wurde. Auch habe ich hier die Glühdauer nach der Mischung abgekürzt, um die Bildung eines höheren Oxydes nach Möglichkeit zu vermeiden.

Versuch 109: Angewandt: 10,4693 gr = 9,9705 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3820 gr.

Nach dem Zerkleinern wurden erhalten:

I.	1 Stunde über dem Gebläse geglüht	0,3806 gr
II.	1 „ „ „ „ „	0,3804 gr
III.	½ „ „ „ „ „	0,3801 gr
IV.	¼ „ „ „ „ „	0,3799 gr
V.	¼ „ „ „ „ „	0,3800 gr

Nach Wägung II bis nach Wägung IV wurde vor dem Glühen die Substanz gemischt. Ergebnis: 0,3799 gr Mn_3O_4
Nach Abzug der Kieselsäure (0,4 mg): 0,3795 gr
auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3806** gr Mn_3O_4
Differenz + 0,2 mg.

Versuch 110: Angewandt: 10,4923 gr = 9,9923 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3819 gr. Nach dem Zerkleinern erhielt ich:

I.	½ Stunde über dem Gebläse geglüht:	0,3814 gr
II.	20 Min. „ „ „ „	0,3808 gr
III.	15 „ „ „ „ „	0,3806 gr
IV.	5 „ „ „ „ „	0,3805 gr
V.	5 „ „ „ „ „	0,3805 gr

Nach Wägung II bis nach Wägung IV wurde vor dem Glühen die Substanz gemischt. Der Endwert ergibt reduziert
auf 10 ccm Lösung: 0,3808 gr Mn_3O_4
Nach Abzug der Kieselsäure (0.4 mg): **0,3804** gr „
Differenz: keine.

Versuch 111. Angewandt: 10,4737 gr = 9,9746 ccm Lösung. Der Rückstand 0,3813 gr ergab wie oben behandelt: 0,3799 gr Mn_3O_4
nach Abzug der Kieselsäure (0,3 mg): 0,3796 gr „
reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3806** gr „
Differenz + 0,2 mg

Versuch 112. Angewandt: 10,5250 gr = 10,0234 ccm Lösung. Der Rückstand 0,3825 gr ergab wie oben behandelt: 0,3815 gr Mn_3O_4
Nach Abzug der Kieselsäure (0,2 mg): 0,3813 gr
reduziert auf 10 ccm Lösung: 0,3804 gr Mn_3O_4
Differenz: keine.

Nach obigem Verfahren erhält man also sehr genaue Manganoxyduloxydwerte. Die Resultate stimmen im Mittel auf + 0,2 mg mit dem nach der Sulfatmethode berechneten Oxyduloxydgewicht (=0,3804 gr) überein. Aus der angestellten Versuchsreihe ergibt sich, daß nur sauerstoffreichere durch langsame Veraschung dargestellte Veraschungsrückstände quantitativ im Manganoxyduloxyd übergeführt werden können. Denn die bei der raschen feuchten Veraschung erhaltenen, genau übereinstimmenden Werte (vergl. Vers. 97 u. 98) konnten nicht direkt aus dem Veraschungsprodukt, sondern nur durch Überführung in höhere Oxyde mittels Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden. Was ferner die Darstellung des Oxyduloxydes besonders ermöglichte, war die Beschaffenheit des nach der Veraschung erhaltenen Produktes, das ein sehr feines Zerreiben zuließ, wodurch ein gleichmäßiges Glühen der Gesamtmenge vorgenommen werden konnte. Von besonderem Vorteil hat sich auch das Mischen des Glühproduktes erwiesen, da hiedurch die Bildung höherer Oxyde verhindert wurde.

Im Folgenden habe ich Versuche darüber angestellt, ob sich nicht durch Erhitzen des nach der langsamen, feuchten Veraschung erhaltenen Rückstandes über der Bunsenflamme ein gewichtskonstantes Oxyd darstellen ließe. Die Substanz wurde gepulvert, im schiefgelegten Platintiegel

einer rauschenden Bunsenflamme ausgesetzt, wobei nur die untere Hälfte des Tiegels von den Flammen umhüllt war, um die Einwirkung der Flammengase zu verhindern.

Versuch 113: Angewandt: 10,4875 gr = 9,9879 ccm Lösung Ich erhielt:

1/2	Std.	mit	rauschender	Bunsenflamme	erhitzt: 0,3843 gr
1/2	„	„	„	„	„ 0,3867 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3883 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3893 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3900 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3902 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3902 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3906 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3912 „
1	„	„	„	„	„ 0,3920 „
1	„	„	„	„	„ 0,3922 „
1	„	„	„	„	„ 0,3922 „
1	„	„	„	„	„ 0,3922 „

Nun wurde auf dem Gebläse weitergeglüht, und ich erhielt:

1/2	Stunde	über	dem	Gebläse	geglüht: 0,3842 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3833 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3808 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3806 „
1/2	„	„	„	„	„ 0,3809 „
1/2	„	„	„	„	„

Der Endwert des auf der Bunsenflamme erhaltenen Glühproduktes ergibt auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3927** „

Des auf dem Gebläse erhaltenen Glühproduktes auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3811** „

Der Versuch zeigt, daß das Glühen über der Bunsenflamme allmählich zu einem Wert führt, der von dem berechneten Sesquioxyd (= 0,3939 gr) nur um 1,3 mg differiert. Auf das Gebläse übergehend, erhielt ich hierauf ein ziemlich genaues Manganoxyduloxydresultat. Differenz + 0,7 mg.

Daraus folgt, daß die Temperatur der Bunsenflamme nicht hinreicht, um das Oxyduloxyd zu bilden, daß erst

auf dem Gebläse dieses Oxyd dargestellt werden kann. Es ist daher als ausgeschlossen zu betrachten, daß ein gewichtskonstantes Manganoxyd von der Zusammensetzung Mn_3O_4 über der Bunsenflamme allein ohne Anwendung reduzierender Agenzien (vergl. Gooch S. 40) erhalten werden kann Der Versuch erhellt ferner, warum ich bei Verwendung eines weniger guten Gebläses eine Gewichtszunahme beobachten konnte (Versuch 103 und 104, S. 58). Es ist nicht ratsam, auf obige Weise das Mangansesquioxyd darzustellen, da die Glühdauer zu lange ist, die Resultate zu schwankend sind. Ein weiterer Kontrollversuch hatte folgendes Ergebnis:

Versuch 114: Angewandt: 10,4832 gr. = 9,9836 ccm Lösung. Nach dem Glühen mit der Bunsenflamme erhielt ich 0,3913 gr Mn_2O_3, reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3923** gr Mn_2O_3. Differenz: — 1,7 mg.

Anschließend an die Versuche über die Veraschung des feuchten Niederschlages möchte ich hier noch einige praktische Beispiele anführen, mit denen zugleich Versuche über das Verhalten im Porzellantiegel verbunden sind. Diese hier angeführten Untersuchungen können auch als Probe auf die Verwendbarkeit von Manganfällungen mittels Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung aufgefaßt werden.

Versuch 115: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: je 20 Minuten im Platintiegel über dem Gebläse erhitzt, **0,0381** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Versuch 116: 1 Kontrollversuch ergab **0,0381** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Versuch 117: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben nach dem Veraschen im Porzellan-

tiegel je 20 Min. über dem Gebläse geglüht: **0,0378** gr Mn_3O_4
Differenz: — 0,2 mg.

Versuch 118: 1 Kontrollversuch in gleicher Weise angeordnet, ergab: **0,0383** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,3 mg.

Versuch 119: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben nach dem Veraschen im Porzellantiegel je 10 Min. über dem Gebläse geglüht: **0,0040** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,2 mg.

Versuch 120: 1 Kontrollversuch ergab: **0,0039** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Versuch 121: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben nach dem Veraschen im Porzellantiegel je 20 Minuten mit rauschender Bunsenflamme geglüht: **0,0039** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg

Versuch 122: 1 Kontrollversuch ergab: **0,0038** gr Mn_3O_4
Differenz: keine.

Versuch 123: Angewandt: 4,2874 gr = 4,0831 ccm Lösung ergaben nach dem Veraschen im Porzellantiegel und Zerkleinern, 30 Minuten über dem Gebläse geglüht: 0,1587 gr
15 Minuten auf dem Gebläse geglüht: 0,1580 gr
15 „ „ „ „ „ 0,1579 gr
reduziert auf 4 ccm Lösung: **0,1548** gr Mn_3O_4
4 ccm sollten enthalten: 0,1522 gr Mn_3O_4
Differenz: + 2,6 mg.

Die bei Versuch 116—122 erhaltenen Resultate stimmen gut überein. Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß sich kleinere Manganmengen auf dem Gebläse auch im Porzellantiegel in Oxyduloxyd überführen lassen. Bei ca 4 mg ist das Gebläse überflüssig und kann durch den Bunsenbrenner ersetzt werden. Der Versuch 123 zeigt, daß bereits bei 0,2 gr Substanz der Porzellantiegel versagt, und ein Platintiegel angewendet werden muß.

Volumetrische Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes des von mir dargestellten Oxyduloxydes und Sesquioxyds.

Um eine Kontrolle darüber zu haben, ob das von mir dargestellte Mangansesquioxyd und Oxyduloxyd die richtige Zusammensetzung zeigt, habe ich im Folgenden versucht, den wirksamen Sauerstoff der beiden Verbindungen titrimetrisch zu bestimmen. Das feingepulverte Oxyd wurde im Kohlensäurestrom mittels rückstandfreier 10 norm. Salzsäure unter vorsichtigem Erhitzen zersetzt, das entweichende Chlor in einer Volhard'schen Vorlage mit anschließendem U-Rohr, die beide 1/5 norm. Jodkaliumlösung enthielten, absorbiert. Das ausgeschiedene Jod wurde mit einer vor dem Gebrauch frisch eingestellten Natriumthiosulfatlösung titriert.

Versuch Nr. 124: Abgewogen: 0,2869 gr Mn_3O_4
Verbraucht wurden: 23,51 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0188 gr Sauerstoff.

Theoretisch enthält Manganoxyduloxyd: 6,99 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **6,56** %
Differenz: — 0,43 %

Versuch Nr. 125: Abgewogen: 0,2480 gr Mn_2O_3
Verbraucht: 30,41 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0243 gr wirksamer Sauerstoff.
Theoretisch enthält Mangansesquioxyd: 10,14 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **9,81** %
Differenz: — 0,33 %

Da ich bei den Versuchen bemerkt hatte, daß die zur Dichtung der Absorptionsgefäße verwendeten Korkstopfen geringe Mengen Chlor aufnahmen, so habe ich die Versuche in einem ganz aus Glas gefertigten Apparat wiederholt.

Versuch Nr. 126: Abgewogen: 0,3099 gr Mn_3O_4
Verbraucht wurden: 26,33 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0211 gr wirksamer Sauerstoff

Theoretisch enthält Manganoxyduloxyd: 6,99 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **6,79** %
Differenz: — 0,2 %

Versuch Nr. 127: Abgewogen: 0,3656 gr Mn_3O_4
Verbraucht wurden: 31,05 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0248 gr wirksamer Sauerstoff.
Theoretisch enthält Manganoxyduloxyd: 6,99 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **6,81** %
Differenz: — 0,18 %

Die im Zersetzungsgefäß zurückbleibende Manganlösung wurde auf Eisen und Platin, herrührend vom Zerkleinern der Substanz im Platintiegel, geprüft, von beiden konnte eine Spur gefunden werden.

Versuch Nr. 128: Abgewogen: 0,1419 gr Mn_2O_3
Verbraucht wurden: 17,69 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0142 gr wirksamer Sauerstoff.
Theoretisch enthält Mangansesquioxyd: 10,14 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **10,09** %
Differenz: — 0,05 %

Versuch Nr. 129: Abgewogen: 0,1407 gr Mn_2O_3
Verbraucht wurden: 17,53 ccm 1/10 norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,0140 gr wirksamer Sauerstoff.
Theoretisch enthält Mangansesquioxyd: 10,14 % wirksamen Sauerstoff.

Gefunden: **9,97** %
Differenz: — 0,17 %

Die so erhaltenen Werte kommen der Theorie ziemlich nahe. Berücksichtigt man noch, daß das Sesquioxyd ziemlich hygroskopisch ist, daher nur schwierig abgewogen werden kann, daß ferner dem Oxyduloxyd Spuren von Eisen und Platin beigemengt sind, so lassen sich die kleinen Fehler leicht erklären.

Abscheidung des Mangans als Sulfid und Ueberführung in eine wägbare Sauerstoffverbindung.

Unter den älteren Autoren hat die Sulfidmethode besonders an H. Rose[1]) einen eifrigen Anhänger gefunden. Nach seinen Angaben wird die Manganlösung mit Ammoniak neutralisiert oder im geringen Ueberschuß versetzt; durch Hinzufügen von Schwefelammonium wird das Mangan gefällt, jedoch erfordert die quantitative Abscheidung längere Zeit. Auch muß man den Niederschlag in einem vor Luft geschützten Glase 24 Stunden absetzen lassen. Das Filtrieren darf nicht unterbrochen werden, da der Niederschlag sich leicht oxydiert. Ausgewaschen wird mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium beigefügt ist. Wenn der Niederschlag beim Trocknen eine braune Farbe angenommen hat, so kann er durch anhaltendes Glühen bei Zutritt der Luft in Oxyduloxyd verwandelt werden. „Sicherer und einfacher ist es jedoch, den Sulfidniederschlag durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Schwefelmangan überzuführen." Der Autor erhält auf die angegebene Weise ein grünes Sulfid, das sehr zuverlässige Werte gibt. Die Abscheidung des Mangans als Sulfid gilt auch heute noch als die sicherste Methode, um das Metall von alkalischen Erden zu trennen. In Treadwell's Lehrbuch der analytischen Chemie[2]) findet sich eine Beschreibung der Sulfidfällung, die sich der Hauptsache nach an die oben von Rose erwähnte anschließt. Doch werden hier die Fällungsbedingungen geändert, je nachdem größere oder geringere Mengen von alkalischen Erden vorhanden sind. Im ersteren Fall wird die schwach ammoniakalische Lösung im verschlossenen Kolben, der mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt ist, bei einem großen Ueberschuß von Chlorammonium mit frisch bereitetem Ammonsulfid gefällt und mindestens 24 Stunden absetzen lassen. Als Waschwasser wird hier eine verdünnte Ammonnitratlösung, die mit etwas Ammonsulfid versetzt ist, empfohlen. Bei geringen Mengen alkalischer Erden

[1]) Rose, Analyt. Chemie II, ed. Finkener, 6. Aufl. S. 77, S. 78.
[2]) 5. Aufl. 1911, S. 103.

wird ein anderer Weg eingeschlagen. Die neutrale Lösung wird in der Siedehitze mit Ammoniak übersättigt und Ammonsulfid beigefügt, bis der Niederschlag schmutziggrün geworden ist. Nach dem Absetzen wird filtriert und mit heißem, ammonsulfidhaltigem Wasser ausgewaschen. Zur Ueberführung des Sulfides in Oxyduloxyd teilt der Autor mit, daß der Niederschlag in einem dünnwandigen, möglichst kleinen Porzellantiegel vollkommen getrocknet vom Filter getrennt verascht und über einer kräftigen Bunsenflamme bis zur Konstanz geglüht wird. Bei Mengen über 0,2 gr Mangan werden voraussichtlich zu hohe Resultate erhalten, da dem Glühprodukt noch unzersetztes Sulfat beigemischt ist.

In den letzten Jahren wurde im hiesigen Laboratorium eine Methode ausgearbeitet, die eine rasche quantitative Abscheidung des Mangans als Sulfid ermöglicht: die Fällung in der Siedehitze mittels Schwefelwasserstoff und Ammoniak in schwach mineralsaurer Lösung. Eingehende Versuche über diese Fällung, die auch auf andere Metalle der dritten Gruppe Anwendung fand, hat zuerst H. Vestner[1]) ausgeführt. Die Fällungsbedingungen (Einfluß der Fällungsreagenzien im Ueberschuß und bei Gegenwart von Ammonsalzen) wurden von F. Strohmeier in einer Arbeit niedergelegt.[2]) Er hat gefunden, daß auf Zugabe von überschüssigem konzentrierten Ammoniak sofort ein grünes Mangansulfid quantitativ ausfällt, das sich rasch abfiltrieren läßt. Dagegen scheidet sich die wasserhaltige, fleischrote Modifikation bei schwächeren Ammoniakkonzentrationen sowie bei Anwesenheit von größeren Ammonsalzmengen ab. Sie läßt sich nicht quantitativ verwenden. Zum Auswaschen der Niederschläge dient eine eigene Waschflüssigkeit, deren Zusammensetzung ich bei der Beschreibung meiner Fällung genauer erläutern werde. Die von Strohmeier erhaltenen Sulfidniederschläge wurden getrocknet, im Porzellan- oder Patintiegel verascht. Hiebei hat sich ergeben, daß ein schwefelsäurefreies normales Oxyduloxyd im Platintiegel beim Glühen

[1]) Diss. München 1909, S. 31, 36.

[2]) Diss. München 1912.

über dem Gebläse gewonnen werden konnte, wenn der Glührückstand zerkleinert und gemischt wurde. Im Porzellantiegel konnte dagegen Gewichtskonstanz nur schwierig erreicht werden.

a) Fällung.

Um Anhaltspunkte über die Fällung zu gewinnen, habe ich zunächst folgende orientierende Versuche gemacht:

Versuch Nr. 130: Mangankonzentration 1/10 norm. Salzsäurekonzentration 1/10 norm. Die Lösung wurde im Erlenmeyerkolben unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Kochen erhitzt, dann 10 ccm 5 norm. Ammoniak zugegeben.

Das Sulfid fiel fleischrot aus, wurde nach fünf Minuten lehmfarbig, nach weiteren fünf Minuten schön grün. Als Waschwasser wurde das von Strohmeier empfohlene benützt: Eine Lösung von Ammonsulfid (1/10 norm.) und Ammonnitrat (1/10 norm) in Wasser. Das Ammonsulfid wurde durch Einwirkung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser auf Ammoniak gewonnen. Für 500 ccm Waschflüssigkeit gestaltet sich die Darstellung folgendermaßen: Ein Kochkolben zu $^3/_4$ Liter mit einer Marke bei 240 ccm wird mit 50 ccm 1 norm. Ammonnitratlösung beschickt, zur Marke 240 mit Wasser aufgefüllt und zum Kochen erhitzt. Gleichzeitig sättigt man 250 ccm Wasser in der Kälte mit Schwefelwasserstoff; unmittelbar vor dem Gebrauch fügt man zur kochenden Ammonnitratlösung 10 ccm 5 norm. Ammoniak, sowie die 250 ccm Schwefelwasserstoffwasser (die Temperatur der Waschflüssigkeit wird dadurch auf ca. 80° gebracht.) Hierauf legt man ein Uhrglas auf die Kolbenöffnung und erhält obige Temperatur durch ein kleines Flämmchen ungefähr aufrecht bis zum Gebrauche.

Das Filtrieren ging rasch von statten, beim Uebergang zum Waschwasser sich vergzögernd. Das Filtret war fast farblos, das Uebergangswaschwasser gelb, Waschwasser 2 kaum gefärbt Die drei Filtrate wurden auf Mangan geprüft: erstes Filtrat enthielt nur eine Spur Mangan, Ueber-

gangswaschwasser eine größere Menge, Waschwasser 2 nur geringe Spuren.

Versuch Nr. 131: Bedingungen wie bei Versuch Nr. 130. Doch wurden hier 20 ccm fünffach normales Ammoniak der kochenden Lösung in einem Guß beigefügt Der Schwefelwasserstoff wurde mäßig eingeleitet. Der Niederschlag, zuerst fleischrot, hatte innerhalb 5—7 Minuten eine schön grüne Farbe angenommen. Er wurde abfiltriert, als er sich bei Unterbrechung des Gasstromes rasch abzusetzen begann und die überstehende Flüssigkeit klar blieb. Die ersten Anteile des Filtrats enthielten meist etwas feinpulvriges Mangansulfid und wurden deshalb zur Hauptmenge zurückgegeben. Eine Prüfung des Filtrats und der Waschwasser ergab, daß die Fällung hier eine vollständige war.

Versuch Nr. 132: Anordnung des Versuches wie vorher, doch wurde, nachdem der Niederschlag bereits grün geworden war, unter Einleiten von Schwefelwasserstoff noch 10 Minuten gekocht. Der Niederschlag war hier sehr körnig, sich sofort zu Boden setzend, und so schnell abfiltrierbar, daß nicht entsprechend rasch ausgewaschen werden konnte. Dadurch hatte sich der Niederschlag etwas abgekühlt und Spuren von Mangan gingen deutlich sichtbar in Schlüren durch den Trichterhals.

Aus den drei Versuchen geht hervor, daß bei der Fällung hauptsächlich folgende Punkte zu berücksichtigen sind. Es muß kochend heiß mit einem bedeutenden Ueberschuß von Ammoniak gefällt werden. Die günstigste Zeit zum Filtrieren ist, nachdem der Niederschlag eine schön grüne Farbe angenommen hat und sich eben am Boden absetzt. Wesentlich für das gute Gelingen der Filtration ist, jede Unterbrechung beim Filtrieren aufs sorgfältigste zu vermeiden, also alles, was zur Ausführung des Versuches erforderlich ist, schon vorher zur Stelle zu schaffen, das Waschwasser rechtzeitig zu bereiten und einen gut ziehenden Trichter auszuwählen.

Auf Chlor wurde in den Waschwässern hier folgendermaßen geprüft: Zu einer kleinen Probe wurde chlorfreie

Kobaltnitratlösung im Ueberschuß gegeben, vom ausgeschiedenen Sulfid filtriert, das Filtrat gekocht, mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlor geprüft.

Spuren von Mangan wurden aus den Filtraten und Waschwässern gewonnen, indem diese auf dem Wasserbad konzentriert, dann angesäuert wurden. Vom ausgeschiedenen Schwefel habe ich filtriert, im Filtrat wie früher Mangan mit Natronlauge und Bromwasser gefällt.[1]) Anschließend an die obigen Versuche habe ich auch bei Anwesenheit von größeren Ammonsalzmengen die Fällung ausgeführt.

Versuch Nr. 133: Fällungsbedingungen wie bei den früheren Versuchen. Konzentration bezüglich Ammonchlorid 1 norm. Zugabe von Ammoniak betrug 15 ccm 5 norm. Zum Unterschied von den Fällungen bei Abwesenheit von Ammonsalzen wurde hier der Niederschlag nicht grün, sondern blieb fleischrot; selbst beim Erhitzen bis zu 20 Minuten. Die Filtrate waren stets stark manganhaltig.

Versuch Nr. 134: Fällungsbedingungen wie bei vorigem Versuch, jedoch Konzentration bezüglich Chlorammonium 1/2 norm. Auch hier blieb der Niederschlag fleischrot, aus dem Filtrat und den Waschwässern konnten 0,0187 gr Mn_3O_4 gefällt werden.

b) Ueberführung im Manganoxyduloxyd.

Nachdem ich mich über den Verlauf der Fällung orientiert und eine quantitative Abscheidung des Niederschlages erzielt hatte, ging ich dazu über, das auf diese Weise erhaltene Sulfid in eine wägbare Form überzuführen, wobei ich auf frühere Erfahrungen gestützt, die Ueberführung in Oxyduloxyd gewählt habe.

Der Niederschlag wurde vorgetrocknet und feucht verascht. Auch hier habe ich Untersuchungen darüber angestellt, ob das langsame oder rasche Verfahren einen Einfluß auf die Beschaffenheit des Veraschungsrückstandes ausübt.

[1]) Nach neueren Erfahrungen eignet sich zur Prüfung der Filtrate und Waschwässer auf kleine Manganverunreinigungen die Abscheidung desselben nach Holthof mit Brom in ammoniakalischer Lösung. S. S. 83.

Versuch Nr. 135: Das Filter wurde zusammengefaltet in einen Porzellantiegel gedrückt, mit rasch gesteigerter Bunsenflamme verascht. Der Veraschungsrückstand bestand hier aus einem einzigen größeren Klumpen, der sich kaum pulverisieren ließ. Mehrere Stunden über dem Gebläse geglüht, enthielt das Glühprodukt noch bedeutende Mengen Sulfat.

Versuch Nr. 136: Hier wurde die Veraschung im Porzellantiegel langsam mit ganz allmählich gesteigerter Flamme ausgeführt. Der Rückstand war in viele Teilchen zerfallen, doch setzten auch diese dem Pistillchen beim Zerkleinern ziemlichen Widerstand entgegen. Auch hier enthielt noch das Glühprodukt bedeutende Mengen Sulfat. Ferner konnte beobachtet werden, daß das veraschte Sulfid an einigen Stellen mit der Tiegelwand zusammengeschmolzen war.

Aus diesen Gründen habe ich bei den folgenden Versuchen die Veraschung im Platintiegel vorgenommen. Um eine feinere Verteilung des Röstproduktes zu erzielen, habe ich hier nach der Veraschung grob gepulvert, den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure im Luftbad abgeraucht, dann über dem Gebläse zur Konstanz geglüht.

Versuch Nr. 137: Angewandt 10,4965 gr = 9,9963 ccm Lösung. Wie oben angegeben behandelt, erhielt ich nach 6½stündigem Glühen über dem Gebläse: 0,3824 gr Mn_3O_4
Nach Abzug von 0,5 mg SO_3 (gefunden:
1,4 mg Bariumsulfat): 0,3819 „ „
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3820** „ „
Differenz: + 1,6 mg.

Versuch Nr. 138: Angewandt: 10,4723 gr = 9,9732 ccm Lösung. Wie oben angegeben behandelt, erhielt ich nach 3½ stündigem Glühen über dem Gebläse: 0,3812 gr Mn_3O_4
Nach Abzug von 0,5 mg SO_3 (= 1,6 mg Bariumsulfat): 0,3807 „ „
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3817** „ „
Differenz: + 1,3 mg.

Die so erhaltenen Oxyduloxydwerte sind zu hoch. Ich habe daher bei folgenden Versuchen auch etwa vorhandene

Kieselsäure berücksichtigt. Da ich die Beobachtung gemacht hatte, daß der durch langsames Veraschen des feuchten Niederschlages erhaltene Rückstand einmal auf dem Gebläse geglüht in viele Teile zerfallen war und sich ziemlich leicht zerkleinern ließ, so hatte sich das zeitraubende Abrauchen mit Salpetersäure als überflüssig erwiesen.

Versuch Nr. 139: Angewandt: 10,5392 gr = 10,0370 ccm Lösung. Nach dreistündigem Glühen wurde gepulvert. Nach dem Zerkleinern wurden erhalten:

1/2 Std. über dem Gebläse geglüht:	0,3861 gr	
1 „ „ „ „ „	0,3849 „	
1 „ „ „ „ „	0,3840 „	
1 „ „ „ „ „	0,3842 „	
3/4 „ „ „ „ „	0,3841 „	
Ergebnis:	0,3841 gr	Mn_3O_4
Nach Abzug von 0,5 mg SO_3 (= 1,5 mg Bariumsulfat):	0,3836 „	„
Nach Abzug von 0,4 mg Kieselsäure:	0,3832 „	„
Reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3818** „	„
Differenz:	+ 1,4 mg	„

Versuch Nr. 140: Angewandt: 10,5271 gr = 10,0252 ccm Lösung. Nach zweistündigem Glühen über dem Gebläse wurde gepulvert. Nach weiterem Erhitzen erhielt ich:

1 Std. über dem Gebläse geglüht:	0,3829 gr	
1 „ „ „ „ „	0,3830 „	
2 „ „ „ „ „	0,3830 „	
Ergebnis:	0,3830 gr	Mn_3O_4
Nach Abzug von 0,4 mg SO_3 (= 1,4 mg Bariumsulfat):	0,3826 „	„
Nach Abzug von 0,2 mg Kieselsäure:	0,3824 „	„
Reduziert auf 10 ccm Lösung:	**0,3812** „	„
Differenz:	+ 0,8 mg.	

Die Resultate differieren immer noch um + 1,4 mg bezw. + 0,8 mg (berechnetes Normalgewicht des Manganoxydul-oxydes: 0,3804 gr) Eine kleine Menge Kieselsäure konnte abgeschieden werden. Dem Oxyd war trotz des Pulverns und langen Glühens über dem Gebläse noch etwas unzer-

setztes Sulfat beigemischt. Da bei diesen Versuchen über dem rötlichen Oxyduloxyd eine schwärzliche Schichte an den von der glühenden Wand entfernt liegenden Stellen sich gebildet hatte, so lag die Vermutung nahe, daß das Mehrgewicht der erhaltenen Werte durch die Bildung eines höheren Oxydes bedingt sei. (Vgl. S. 61.) Ich habe daher bei den folgenden Versuchen nach dem Zerkleinern einen Platindraht mitgewogen, mit dem vor dem Glühen die Substanz sorgfältig gemischt wurde. Auch habe ich nur ganz kurze Erhitzungsperioden eingeführt.

Versuch Nr. 141: Angewandt: 10,5041 gr = 10,0035 ccm Lösung. Nach 2½ stündigem Glühen über dem Gebläse wurde zerkleinert. Hierauf erhielt ich

I.	1	Std.	über dem	Gebläse	geglüht: 0,3851 gr
II.	1	„	„	„	„ 0,3826 „
III.	½	„	„	„	„ 0,3830 „
IV.	1	„	„	„	„ **0,3836** „
V.	¼	„	„	„	„ 0,3815 „
VI.	5	Min.	„	„	„ 0,3812 „
VII.	5	„	„	„	„ 0,3811 „
VIII.	5	„	„	„	„ 0,3811 gr

Nach Wägung IV bis nach Wägung VII wurde mit dem Platindraht vor dem Glühen gemischt.

Ergebnis: 0,3811 gr Mn_3O_4

Nach Abzug von 0,2 mg SO_3 (= 0,6 mg Bariumsulfat) ergibt sich: 0,3809 „ „

Nach Abzug von 0,2 mg Kieselsäure: 0,3807 „ „

Endwert gibt reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3804** gr Mn_3O_4

Differenz: keine.

Versuch Nr. 142: Angewandt: 10,4683 gr = 9,9694 ccm Lösung. Nach 2½ stündigem Gebläse wurde gepulvert, hierauf erhielt ich:

I.	1	Std.	über dem	Gebläse	geglüht: 0,3806 gr
II.	1	„	„	„	„ 0,3801 „
III.	1	„	„	„	„ **0,3807** „
IV.	¼	„	„	„	„ 0,3801 „
V.	¼	„	„	„	„ 0,3798 „

VI. 5 Min. über dem Gebläse geglüht: 0,3793 gr
VII. 5 „ „ „ „ 0,3792 „
Nach Wägung III bis nach Wägung IV wurde mit dem Platindraht vor dem Glühen gemischt.
Ergebnis: 0,3792 gr Mn_3O_4
Nach Abzug der Kieselsäure (0,4 mg): 0,3788 „ „
Der Endwert gibt auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3801** gr Mn_3O_4
Differenz: — 0,3 mg.

Wie aus den Versuchen ersichtlich ist, hat sich meine Vermutung bestätigt. Nach dem Zerkleinern ist zuerst eine Abnahme (bei Versuch Nr. 141 Wägung I und II, bei Versuch Nr. 142, Wägung I, II), dann wieder eine Zunahme (bei Versuch Nr. 141 nach Wägung III, bei Versuch Nr. 142 nach Wägung II), beim Glühen über dem Gebläse zu beobachten. Zugleich traten deutlich schwarzgefärbte Schichten auf. Nach dem Mischen der Substanz nahm das Gewicht wieder ab und näherte sich mehr und mehr dem normalen Wert. Zugleich hat sich auch das beigemischte Sulfat derart verringert, daß in einem Falle nur noch 0,6 mg Bariumsulfat abgeschieden werden konnten, bei einem Kontrollversuch ergab sich eine unwägbare Spur. Somit dürfte die Aufgabe, den Sulfidniederschlag quantitativ in Oxyduloxyd überzuführen, gelöst sein.

Die Ueberführung der Mangandioxydniederschläge und Sulfidniederschläge in wasserfreies Sulfat.

Die Ueberführung der Mangandioxydhydrat- und Sulfidniederschläge in Sulfid ist besonders in neuerer Zeit vielfach angewandt und empfohlen worden, da die unsicheren Resultate, wie sie besonders bei der Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd erhalten wurden, hier nicht auftraten. Besonders ist es Gooch[1]) der sich dieses Verfahrens bedient und der an Hand mehrerer Beispiele gezeigt hat, daß ein

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. XVII, S. 264.

Mangansulfat, das durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt wurde, beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Erhitzen im Doppeltiegel wieder das ursprüngliche Gewicht angenommen hat. Treadwell[1]) bestätigt die Versuche von Gooch und empfiehlt, den veraschten Superoxydhydratniederschlag, sowie den durch Glühen des Sulfides erhaltenen Rückstand in Schwefelsäure unter Anwendung reduzierender Agenzien (schweflige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd) zu lösen, im Wasserbad abzudampfen und im Doppeltiegel in wasserfreies Sulfat überzuführen.

Zweck meiner Untersuchungen ist es, die bei der Ueberführung der erhaltenen Niederschläge erforderlichen Bedingungen kennen zu lernen, sowie das Verfahren auf seine Genauigkeit zu prüfen.

a) Ueberführung der Mangandioxydhydratniederschläge in wasserfreies Sulfat.

Zu den Versuchen wurden die durch Fällung meiner Manganchlorürlösung mittels Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhaltenen Niederschläge verwendet. Bei einem Vorversuch habe ich den Manganniederschlag in Wasserstoffsuperoxyd und warmer Salzsäure (ca. 5 norm.) zu lösen versucht. Es zeigte sich dabei, daß die bedeutende, auf zwei Filter verteilte Menge des Mangandioxydhydrates einen großen Ueberschuß des Lösungsmittels erforderte, die konzentriert und dann in den Tiegel übergespült werden mußte. Da im Gegensatz hiezu der durch Veraschung des Niederschlags erhaltene Rückstand sich bereits in einigen ccm einer Mischung von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst hat und daher im Tiegel selbst in Sulfat übergeführt werden konnte, so habe ich auf die direkte Verarbeitung des Niederschlags verzichtet und nur den Veraschungsrückstand berücksichtigt.

Der zu folgenden Versuchen verwendete Niederschlag wurde vorgetrocknet und langsam feucht im Porzellantiegel verascht. Nun wurden 5 ccm 10 norm. reine Salzsäure bei-

[2]) Lehrbuch der analyt. Chemie, 5. Aufl. 1911, S. 103.

gefügt, wobei mit einem Uhrglas bedeckt wurde, da Gasblasen aufstiegen. Nachdem 5 ccm reine schweflige Säure in wässeriger Lösung zugesetzt waren, habe ich auf dem Luftbade den bedeckten Tiegel bis zum Aufhören der Gasentwicklung gelinde erwärmt. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Schwefelsäure habe ich die klare Lösung wie früher beschrieben (s. S. 21) im Luft- und Sandbad weiter behandelt.

Versuch Nr. 143: 10,4938 gr = 0,9937 ccm Lösung ergaben nach Abscheidung des Sulfats:

5 Min. m. fächelnd.	10 cm Flamme erhitzt:	0,7540 gr
5 „	„ „ „	0,7540 „
10 „	„ „ „	0,7540 „
5 „	5 cm Flamme untergestellt:	0,7539 „
15 „	„ „ „	0,7540 „
5 „	10 „ „ „	0,7537 „
Ergebnis:		0,7540 gr $MnSO_4$
Nach Abzug der Kieselsäure (0,3 mg):		0,7537 „ „
Endwert auf 10 ccm Lösung reduziert:		**0,7542** „ „
	Differenz:	+ 1,0 mg.

Versuch Nr. 144: 10,5398 gr = 10,0375 ccm Lösung ergaben nach Abscheidung des Sulfats:

5 Min. m. fächelnd.	7 cm Flamme erhitzt:	0,7581 gr
10 „	„ 10 „ „	0,7573 „
10 „	5 cm Flamme untergestellt:	0,7568 „
10 „	5 „ „ „	0,7568 „
5 „	10 „ „ „	0,7567 „
Ergebnis:		0,7568 gr $MnSO_4$
Nach Abzug der Kieselsäure (0,4 mg):		0,7564 „ „
Endwert auf 10 ccm Lösung reduziert:		**0,7536** „ „
	Differenz:	+ 0,4 mg.

Bei zwei weiteren Kontrollversuchen erhielt ich folgende Resultate:

Versuch Nr. 145: 10,4987 gr = 9,9985 ccm Lösung ergaben: 0,7543 gr $MnSO_4$

Nach Abzug der Kieselsäure (0,4 mg): 0,7539 „ „

Endwert reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7540** „ „

Differenz: + 0,8 mg.

Versuch Nr. 146: 10,4944 gr = 9,9943 ccm Lösung
ergaben: 0,7544 gr $MnSO_4$
Nach Abzug der Kieselsäure (0,5 mg): 0,7539 „ „
Endwert reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7543** „ „
Differenz: + 1,1 mg.

Die eben angegebenen Resultate beweisen, daß die Umwandlung des Dioxydhydratniederschlages in Sulfat zu etwas höheren als den erwarteten Werten führt. Doch betragen die Fehler mit Rücksicht auf die großen Substanzmengen (ca. 750 mg) nur im ungünstigsten Fall $^1/_7$ bis $^1/_8$ %.

b) Ueberführung der Sulfidniederschläge in wasserfreies Sulfat.

Der mittelst Schwefelwasserstoff und Ammoniak in der Siedehitze gefällte Sulfidniederschlag wurde vorgetrocknet, dann mit langsam gesteigerter Flamme im Porzellantiegel verascht. War der Niederschlag nicht zu feucht und wurde nicht zu schnell verascht, so war das braungefärbte Veraschungsprodukt in viele Teile zerfallen, während andererseits eine feste, unzerteilte Masse erhalten wurde, die sich kaum pulvern ließ und selbst nach längerem Glühen über der Bunsenflamme im Innern noch Sulfidpartikelchen enthielt, die beim Auflösen mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelten und Schwefelausscheidung hervorriefen. Statt des Porzellantiegels habe ich mich bei einigen Versuchen kleiner Porzellanschälchen mit flachem Boden bedient, die den Vorteil zeigten, daß sich das Salz in dünner Schichte ausbreiten konnte.

Bevor der Veraschungsrückstand aufgelöst wurde, habe ich einige Zeit über der Bunsenflamme geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand zerdrückt, dann bedeckt 5 ccm 10 norm. Salzsäure und tropfenweise 1 norm. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Da durch die ziemlich heftige Sauerstoffentwicklung Substanzverluste auch bei vorsichtigem Arbeiten kaum zu vermeiden waren, habe ich es vorgezogen, rein wässrige schweflige Säure an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden. Auch hier empfiehlt es sich, das

Gefäß während des Auflösens zu bedecken, da eine ziemliche Wärmeentwicklung stattfindet und Gasbläschen entweichen.

Versuch Nr. 147: 10,5343 gr = 10,0323 ccm Lösung ergaben als Sulfid gefällt, dann verascht und in Sulfat übergeführt: 0,7559 gr $MnSO_4$

Nach Abzug der Kieselsäure (0,2 mg): 0,7557 „ „

Endwert reduziert auf 10 ccm: **0,7533** „ „

Differenz: + 0,1 mg.

Versuch Nr. 148: 10,5256 gr = 10,0241 ccm Lösung ergaben, wie beim vorigen Versuch behandelt 0,7559 gr $MnSO_4$

Nach Abzug der Kieselsäure (0,3 mg): 0,7556 „ „

Endwert reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7537** „ „

Differenz: +0,5 mg.

Versuch Nr. 149: 10,5058 gr = 10,0052 ccm Lösung ergaben: 0,7538 gr $MnSO_4$

Nach Abzug der Kieselsäure: 0,7536 „ „

Endwert reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,7532** „ „

Differenz: keine.

Wie die Versuche zeigen, gibt die Ueberführung des Sulfidniederschlages in wasserfreies Sulfat sehr genaue Resultate (Differenz im Mittel + 0,3 mg = 1/20 %), Das Verfahren kann besonders wegen der Einfachheit der Hilfsmittel empfohlen werden.

Nachdem im vorhergehenden die Fällungsweisen ausführlich behandelt wurden, die zur Zeit allgemein in der Praxis Anwendung finden, habe ich mich im Folgenden noch mit einigen Methoden beschäftigt, die eine beschränkte Anwendung finden. Es ist dies die Holthof'sche Methode und die Fällung mit Natronlauge.

Die Abscheidung des Mangans nach Holthof mittelst Brom und Ammoniak.

Das Prinzip der Methode wurde zuerst von N. Wolff[1]), der sich zur Oxydation eines mit Brom geschwängerten Luftstromes bedient, angewendet[2]). C. Holthof hat an Stelle des Bromdampfes mit flüssigem Brom gearbeitet und gefunden, daß konzentriertes Ammoniak aus neutralen oder schwachsauren salmiakhaltigen Lösungen, in denen eine genügende Menge Brom vorhanden ist, unter starker Stickstoffentwicklung alles Mangan momentan als Dioxyd, welchem nur kleine Mengen Monoxyd beigemengt sind, ausgefällt wird. Für 0,1 gr Mangan nimmt Holthof $^1/_2$ Liter Flüssigkeit. In die kalte Lösung trägt er Brom ein und sucht dieses durch Umschütteln zu lösen, am besten in einem Kolben. Ist so viel Brom eingerührt, daß die Flüssigkeit rot gefärbt und Brom noch vorhanden ist, so gibt man möglichst schnell höchst konzentriertes Ammoniak in nicht zu großem Ueberschuß zu. Nun erhitzt Holthof zum Aufkochen und filtriert sofort. Der Niederschlag der am Glas haftet, kann mit Salzsäure gelöst und direkt wieder gefällt werden. Anwesenheit von Chlorammonium stört nicht. Der Niederschlag gibt über dem Gebläse geglüht keinen genauen Wert, da er größere Mengen Kieselsäure eingeschlossen enthält. Auch Treadwell l. c. S. 104 empfiehlt diese Methode zur Fällung des Mangans und führt an, daß die Abscheidung mit Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Hypochloriten etc. keine wesentlichen Vorzüge gegenüber der Brommethode besitzt.

Da das von Holthof angegebene Fällungsvolumen (0,1 gr Mangan erfordert 500 ccm Flüssigkeit) ein ziemlich bedeutendes ist, habe ich zunächst Versuche darüber angestellt, ob dies erforderlich ist.

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. XXII, S. 520.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. XXIII, S. 491.

Versuch Nr. 150: Mangankonzentration 1/100 norm.; Fällungsvolumen 1000 ccm.

Die Lösung wurde im 2 Liter-Kolben mit Brom gesättigt, wobei öfters umgeschwenkt wurde. Ein kleiner Teil des Mangans schied sich hiebei bereits aus. Als die Flüssigkeit rot gefärbt und noch eine kleine Menge freies Brom vorhanden war, habe ich unter Umschütteln in einem Guß 30 ccm konzentriertes Ammoniak zugefügt, auf einer großen Bunsenflamme rasch zum Kochen erhitzt und den sich in dunkelbraunen Flocken absetzenden Niederschlag gleich filtriert. Als Waschflüssigkeit diente mir kaltes Wasser. Die Filtration ging äußerst rasch, Filtrat und Waschwasser waren klar und erwiesen sich als manganfrei.

Versuch Nr. 151: Mangankonzentration 1/50 norm Fällungsvolumen 500 ccm, Fällung im Literkolben. Zugefügt wurden 25 ccm konzentriertes Ammoniak.

Der Verlauf der Fällung war wie bei vorigem Versuch. Die Abscheidung des Mangans war quantitativ.

Versuch Nr. 152: Mangankonzentration 1/10 norm.; Fällungsvolumen 100 ccm, Zugabe von Ammoniak: 20 ccm konzentriert.

Der Anfangs dunkel ausfallende Niederschlag wurde beim Kochen gelblich rot, sich nicht wie bei früheren Versuchen im großen dunklen Flocken absetzend. Er ließ sich nur langsam filtrieren, das Filtrat war trüb. Der Versuch wurde mit verschiedenen Ammoniakmengen (30, 15, 10, und 5 ccm) wiederholt, es trat jedoch eine Aenderung nicht ein. (Versuch 153—156).

Aus den Versuchen geht hervor, daß zur Fällung des Mangans mit Brom und Ammoniak nur eine geringe Metallkonzentration angewendet werden darf.

Im Folgenden habe ich geprüft, ob die Fällung bei Gegenwart größerer Ammonsalzmengen noch quantitativ ist.

Versuch Nr. 157: Mangankonzentration 150/norm. Fällungsvollumen 150 ccm. Lösung bezüglich Chlorammonium 1 norm. Zugegeben wurden 15 ccm konz. Ammoniak. Die Waschflüssigkeit war kaltes Wasser.

Zum Sättigen der Lösung war viel Brom nötig. Der Niederschlag fiel in dunkelbraunen Flocken aus und ließ sich gut abfiltrieren. Das Filtrat war manganfrei; im Waschwasser fanden sich minimale Spuren.

Versuch Nr. 158: Fällungsbedingungen wie bei vorigem Versuch, jedoch war die Lösung bezüglich Chlorammonium halb norm. Die Fällung war vollkommen quantitativ.

Versuch Nr. 159: Wie Versuch Nr. 158 jedoch war die Lösung bezüglich Chlorammonium 1/5 norm.
Ergebnis wie Versuch Nr. 157.

Bei folgenden Versuchen wurde statt kaltem keißes Wasser zum Auswaschen benützt.

Versuch Nr. 160: Mangankonzentration 1/100 norm. Fällungsvolumen 100 ccm. Zugegeben wurden 10 ccm konz. Ammoniak. Filtrat und Waschwasser waren auch bei Anwendung von heißem Wasser Mangangfrei.

Um die Methode auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen, habe ich noch folgende Versuche gemacht:

Versuch Nr. 161 u. 162. Mangankonzentration 1/1000 norm. Fällungsvolumen 100 ccm (10 ccm Manganchlorürlösung = 0,4 mg Mn_3O_4); Lösung bezüglich Chlorammonium 1/2 norm. Zugefügt wurden 5 ccm Bromwasser, hierauf 5 ccm ca. 5 norm. Ammoniak.

Lösung blieb zunächst farblos, beim Erhitzen sich gelblich färbend, dann trübe werdend. Beim Kochen schied sich der Niederschlag ab und ballte sich zu einigen braunen Flöckchen zusammen. Verascht und geglüht, erhielt ich

Versuch Nr. 161: **0,0006** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,2 mg.

Versuch Nr. 162: **0,0005** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Die Fällung erwies sich also auch noch bei ganz minimalen Manganmengen sowie bei einem großen Ueberschuß von Ammonsalz als zuverlässig.

Nachdem ich mich über die Fällung orientiert hatte, habe ich es auch versucht, den gewonnenen Niederschläge in eine wägbare Form überzuführen.

10 ccm meiner normalen Manganchlorürlösung (Fällungsvollumen = 500 ccm) wurden wie oben beschrieben gefällt, der Niederschlag vorgetrocknet und im feuchten Zustand langsam im Platintiegel verascht.

Versuch Nr. 163. Angewandt 10,4764 gr = 9,9771 ccm Lösung. Der Veraschungsrückstand wog 0,3834 gr. Ich erhielt über dem Gebläse zur Gewichtskonstanz geglüht:

0,3825 gr Mn_3O_4

Nach Abzug der Kieselsäure (2,3 mg): 0,3802 gr

Der Endwert gibt auf 10 ccm Lösung reduziert: **0,3811** gr

Differenz: +0,7 mg.

Wie der Versuch zeigt, läßt sich der Niederschlag durch Glühen über dem Gebläse in das Oxyduloxyd überführen.

Die Untersuchung des Glühproduktes ergab, daß dem Niederschlag eine größere Menge Kieselsäure beigemischt war. Es ist dies nicht zu verwundern, wenn man berücksichtigt, daß das Mangan in großen Glasgefäßen, in der Siedehitze und bei einem bedeutenden Ueberschuß von Ammoniak abgeschieden wird.

Versuch Nr. 164: Bei einem weiteren Versuch habe ich frisch destiliertes Ammoniak zur Fällung verwendet. Der Niederschlag enthielt auch hier noch 0,9 mg Kieselsäure.

Die hier beschriebene Methode hat sich zur Fällung des Mangans als brauchbar erwiesen. Allerdings werden durch die Abscheidung größerer Manganmengen Niederschläge erhalten, die ziemlich viel Kieselsäure einschließen und im Oxyduloxyd übergeführt infolgedessen zu hohe Resultate liefern. Für geringere Metallkonzentrationen ist dagegen die Fällung mit Brom und Ammoniak sehr zu empfehlen, da sie auch in saurer Lösung bezw. bei Gegenwart grösserer Ammonsalzmengen sehr empfindlich ist und der gewonnene Niederschlag durch Veraschen und Glühen direkt in eine wägbare Form übergeführt werden kann.

Fällung des Mangans mit Natronlauge.

Ueber diese Methode liegt eine Mitteilung von R. Fresenius[1]) vor: in einer Platinschale wird mit Kalilauge versetzt bis zur deutlichen alkalischen Reaktion, dann wird zum Sieden erhitzt, dekantiert und ausgewaschen. Es ist eine größere Menge Waschwasser zum vollständigen Auswaschen erforderlich. Das Filtrat und Waschwasser ist meist trüb; eine geringe Menge Alkalisalz geht in den Niederschlag über, das sich durch siedendes Wasser vollständig ausziehen läßt.

Zu den von mir angestellten Versuchen habe ich reine frisch bereitete Natronlauge verwendet.

Versuch Nr. 165: Mangankonzentration 1/10 norm. Fällungsvolumen 100 ccm, Fällungsreagens 15 cm 1 norm. Natronlauge (= 50% Ueberschuß).

Die Manganlösung wurde in einer entsprechend großen Porzellanschale bis zum beginnenden Kochen erhitzt, dann die Lauge unter Umrühren beigefügt. Ein gelblicher Niederschlag fiel aus, der sich rasch abgesetzt hat. Nun habe ich sogleich filtriert, mit kochend heißem Wasser ausgewaschen bis das Filtrat nicht mehr alkalisch und chlorhaltig war. Beim Auswaschen hatte sich der Niederschlag gebräunt, d. h. oberflächlich oxydiert. Das Filtrat erwies sich als manganfrei Von Wichtigkeit ist es bei dieser Fällung, daß möglichst heiß filtriert und ausgewaschen, die Filtration nicht unterbrochen wird, da sonst geringe Manganmengen ins Filtrat gehen. Die an der Schale anhaftenden Partikelchen lassen sich mechanisch schwer entfernen. Ich habe sie daher gelöst und nochmals gefällt.

Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge habe ich vorgetrocknet und im feuchten Zustand mit ganz allmählich gesteigerter Bunsenflamme im Platintiegel verascht, den Veraschungsrückstand über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Versuch Nr. 166: Angewandt 10,5081 gr = 10,5003 ccm Lösung. Das nach dem Veraschen gepulverte, vor jeder

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie. XI 293.

Glühperiode gut gemischte Glühprodukt wog: 0,3816 gr Mn_3O_4
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3813** » »
Differenz: + 0,9 mg.

Versuch Nr. 167: Angewandt 10,4732 gr = 9,9732 ccm Lösung ergaben wie im vorigen Versuch behandelt:
0,3805 gr Mn_3O_4
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3817** » »
Differenz: + 1,3 mg.

Das durch Glühen erhaltene Oxyduloxyd wurde von mir, um auf Alkalien zu prüfen, 4—5mal mit kochendem Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug filtriert mit etwas Schwefelsäure in einem kleinen Platinschälchen zur Trockene abgedampft, etwa gebildetes Alkalipyrosulfat mit Ammoncarbonat zersetzt. Es wurde erhalten:

bei Versuch Nr. 166: 1,7 mg Na_2SO_4 = 0,7 mg Na_2O
bei Versuch Nr. 167: 1,4 mg Na_2SO_4 = 0,6 mg Na_2O

Ferner konnte ich 0,4 mg Kieselsäure bei beiden Versuchen aus dem Glühprodukt abscheiden. Nach Abzug dieser Verunreinigungen ergeben sich für das Oxyduloxyd folgende Werte:

Versuch Nr. 166: 0,3805 gr Mn_3O_4
Reduziert auf 10 ccm: **0,3802** » »
Differenz: — 0,2 mg.

Versuch Nr. 167: 0,3795 gr Mn_3O_4
Reduziert auf 10 ccm Lösung: **0,3807** » »
Differenz: + 0,3 mg.

Wie die Versuche zeigen, sind die erhaltenen Oxyduloxydresultate zu hoch. Durch die Analysen ergab sich, daß der Gewichtsüberschuß durch Anwesenheit kleiner Alkali- und Kieselsäuremengen bedingt war.

Um die Methode auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen, habe ich im folgenden Versuche mit geringeren Metallkonzentrationen ausgeführt. Zur Fällung wurden je 10 ccm norm. Lauge verwendet. Die Fällung war also in jedem Fall 1/10 norm. Fällungsvolumen 100 ccm.

Versuch Nr. 168: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0381** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Versuch Nr. 169: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0383** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,3 mg.

Versuch Nr. 170: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0040** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,2 mg.

Versuch Nr. 171: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0039** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,1 mg.

Versuch Nr. 172: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0004 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0006** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,2 mg.

Versuch Nr. 173: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0004 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0007** gr Mn_3O_4
Differenz: + 0,3 mg.

Wie aus den oben angegebenen Resultaten ersichtlich, gibt die Methode ganz befriedigende Resultate; bei Anwendung größerer Manganmengen allerdings nur nach vorhergehender Bestimmung des mitausfallenden Alkalis und der Kieselsäure.

Der Umstand, daß der qualitative Nachweis des Mangans durch Zusatz von Brom außerordentlich an Empfindlichkeit gewinnt, läßt die Anwendung desselben auch bei der quantitativen Analyse naheliegend erscheinen.

Da bereits bei Fällung von 10 ccm einer 1/10 Manganchlorürlösung (= 0,0380 gr Mn_3O_4) der im Oxyduloxyd durch Glühen übergeführte Niederschlag ein viel zu hohes Resultat ergab, so habe ich darauf verzichtet, mit stärkeren Metallkonzentrationen zu arbeiten.

Die Manganlösung wurde in einer Porzellanschale bis ca. 70 Grad erwärmt und dann gefällt.

Bei folgenden Versuchen wurde geprüft, ob eine Aenderung in der Reihenfolge der zuzugebenden Reagenzien die Fällung beeinflußt.

Mangankonzentration 1/100 norm. Fällungsvolumen 100 ccm, Fällungsreagenzien: 10 ccm 1 norm. Natronlauge und 10 ccm kaltgesättigtes Bromwasser. Waschflüssigkeit war kaltes Wasser. Bei Versuch Nr. 174 wurde zuerst Natronlauge, dann Bromwasser, bei Versuch Nr. 175 in umgekehrter Reihenfolge, bei Versuch Nr. 176 ein Gemisch der beiden zugegeben.

Bei Versuch Nr. 174 zeigte es sich, daß zuerst Manganhydroxyd ausfiel, das auf Zusatz von Bromwasser tief dunkelbraun wurde; bei Versuch Nr. 175 und Nr. 176 wurde gleich ein dunkelgefärbter Niederschlag ausgeschieden, der sich in grossen Flocken abgesetzt hat. Die sonst bei der Fällung beobachteten Erscheinungen waren bei den drei Versuchen die gleichen. Der Niederschlag konnte nur langsam abfiltriert werden. Das Filtrat war klar, schwach gelb gefärbt, nicht nach Brom riechend. Auch das Auswaschen war hier sehr verzögert; geringe Spuren von Mangan brachten allmählich eine schwache Trübung im Waschwasser hervor. Wurde nach der Fällung noch überschüssiges Brom zugefügt, so war das Filtrat durch gebildetes Permanganat rot gefärbt.

Die durch die Fällung gewonnenen Niederschläge wurden vorgetrocknet und feucht nach dem langsamen Verfahren im Platintiegel verascht durch Glühen über dem Gebläse in Oxyduloxyd übergeführt.

Versuch Nr. 174. 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben wie obenstehend beschrieben behandelt: **0,0452** gr Mn_3O_4
Differenz: +7,2 mg.

Versuch Nr. 175: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0460** gr Mn_3O_4
Differenz: +8,0 mg.

Versuch Nr. 176: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0438** gr Mn_3O_4
Differenz: +5,8 mg.

Wie aus den Resultaten zu ersehen ist, habe ich viel zu hohe Werte erhalten. Ich habe deshalb bei folgenden Versuchen geprüft, ob sich nicht durch Anwendung von

kochend heißem Wasser als Waschflüssigkeit die Gewichtsüberschüsse verringern ließen. Eine Aenderung der früher beobachteten Erscheinungen bei der Fällung konnte nicht wahrgenommen werden.

Versuch Nr. 177: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0451** gr Mn_3O_4
Differenz: +7,1 mg.

Versuch Nr. 178: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0380 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0445** gr Mn_3O_4
Differenz: +6,5 mg.

Wie die Zahlen beweisen, war die Benützung von heißem Waschwasser ohne Einfluß auf das Resultat.

Das erhaltene Glühprodukt habe ich auf Alkalien und Kieselsäure geprüft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme gelöst, die Lösung eingedampft, aus dem Trockenrückstand die Kieselsäure abgeschieden. Das Mangan wurde mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gefällt und im Filtrat die Alkalien bestimmt.

Ich erhielt zu Versuch Nr. 177: 0,3 mg SiO_2
0,0118 gr Na_2SO_4 = 5,2 mg Na_2O
bei Versuch Nr. 178: 0,2 mg SiO_2
0,0127 gr Na_2SO_4 = 5,5 mg Na_2O

Wie die Analyse ergibt, enthält das Oxyduloxyd Spuren von Kieselsäure und größere Mengen Alkalien, wodurch der bedeutende Gewichtsüberschuß erklärlich wird.

Auch hier habe ich Empfindlichkeitsversuche über die Fällung angestellt. In allen Fällen wurde ein Gemisch von 10 ccm 1 norm. Natronlauge und 10 ccm kaltgesättigtem Bromwasser verwendet. Fällungsvolumen: 100 ccm.

Versuch Nr. 179: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0050** gr Mn_3O_4
Differenz: +1,2 mg.

Versuch Nr. 180: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0038 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0051** gr Mn_3O_4
Differenz: +1,3 mg.

Versuch Nr. 181: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0004 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0008** gr Mn_3O_4
Differenz: +0,4 mg.

Versuch Nr. 182: 10 ccm Manganchlorürlösung = 0,0004 gr Mn_3O_4 ergaben: **0,0007** gr Mn_3O_4
Differenz: +0,3 mg.

Wie aus der Versuchsreihe hervorgeht, konnten noch sehr geringe Manganmengen quantitativ ausgefällt werden. Ich habe gefunden, daß sogar unwägbare Spuren auf diese Weise erhalten werden konnten. Ein Nachteil der Methode gegenüber den beiden vorherbeschriebenen ist es, daß die gewonnenen Niederschläge, selbst wenn sie nur minimal sind, wegen des beträchtlichen Alkaligehaltes beim Veraschen verhältnismäßig hohe Oxyduloxydwerte geben und deshalb die Methode sich zur quantitaven Bestimmung des Mangans nicht eignet.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der quantitativen Bestimmung des Mangans als Sulfat, die, wie bereits in den einleitenden Bemerkungen erwähnt, zum Teil widersprechende Beurteilung erfahren hat. Um der Methode eine sichere Basis zu geben, war es von Wichtigkeit, die Dissoziationstemperatur des Mangansulfats zu bestimmen. Mit Hilfe einer zu diesem Zweck besonders eingerichteten Apparatur gelang es, den mit einer guten analytischen Wage eben noch nachweisbaren Beginn der Zersetzung des Mangansulfats als bei 650 Grad liegend festzustellen (Versuch Nr. 3 bis Versuch Nr. 9). Für den Fall, daß ein Oefchen, wie ich es zu diesen Bestimmungen benützte, nicht zur Verfügung stehen sollte, habe ich durch besondere Versuchsreihen die Bedingungen ermittelt, unter denen lediglich bei Anwendung eines Porzellangefäßes mit Hilfe einer einfachen Bunsenflamme sehr befriedigende Mangansulfatgewichte erzielt werden können (Versuch Nr. 15 bis Versuch Nr. 20).

Besondere Aufmerksamkeit schenkte ich der Abscheidung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung, wobei ich mich zunächst mit der Ermittlung der geeignetsten Fällungsbestimmungen beschäftigte. Die Weiterverarbeitung der erhaltenen Niederschläge zeigte, daß die Bestimmung des Mangans in Form einer Sauerstoffverbindung ganz wesentlich von der Art der Veraschung der Filter abhängig ist. Es hat sich dabei ergeben, daß unter Einhaltung gewisser Bedingungen Veraschungsrückstände erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung sich schon beträchtlich dem Manganoxydul nähern, und die dann auch nicht durch vielstündiges Erhitzen über dem Gebläse bezw. erst nach vorhergegangener Umwandlung in höhere Oxydationsstufen durch Behandlung mit Salpetersäure vollständig in Manganoxyduloxyd übergeführt werden (Versuch Nr. 87 bis Versuch Nr. 98). Andererseits gelingt es, durch

geeignete Leitung des Veraschungsprozesses Rückstände zu erhalten, die einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen, als dem Oxyduloxyd entspricht und die nach dem Seite 61 (Versuch Nr. 101 bis Nr. 112) angegebenen Verfahren ohne Schwierigkeit in normal zusammengesetztes Manganoxyduloxyd übergeführt werden können. Von besonderem Interesse ist der Umstand, daß es möglich ist, jedenfalls lediglich durch eine Aenderung des Veraschungsverfahrens auf einfachem Wege zu einem gewichtskonstanten Mangansesquioxyd zu gelangen, einer Wägungsform, die bisher noch von keiner Seite in Vorschlag gebracht wurde. Das Verfahren empfiehlt sich hauptsächlich deshalb, da es die Ausschaltung des Gebläses sowohl wie des Platintiegels gestattet, also mit einer nicht unbeträchtlichen Energie und Materialersparnis durchführbar ist. (Vers. Nr. 75 bis Nr. 82) Die richtige Zusammensetzung des erhaltenen Manganoxyduloxyds und Mangansesquioxyds habe ich durch volumetrische Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes der beiden Verbindungen kontrolliert. (Vers. Nr. 124 bis Vers. 129).

In mehreren Versuchsreihen habe ich auch die Ueberführung des Mangans in Sulfid und die Umwandlung desselben in eine wägbare Sauerstoffverbindung bearbeitet. Dabei galt es besonders bezüglich des letzteren Problemes gewisse Schwierigkeiten zu überwinden, was mir auch Dank der Erfahrungen, die ich bei meinen Untersuchungen über das Verhalten oxydischer Manganverbindungen beim Glühen erworben hatte, gelang. (Versuch Nr. 130 bis Vers. Nr. 142).

Der Vollständigkeit halber habe ich auch den Fall berücksichtigt, daß der Dioxydniederschlag sowie der Sulfidniederschlag des Mangans nur gewissermaßen als Zwischenprodukte behandelt, weiter in Sulfat übergeführt werden sollen. (Vers. Nr. 143 bis Nr. 149).

Zum Schluß wurde noch die Holthof'sche Methode, sowie die Fällung mit Natronlauge ohne und mit Anwendung von Brom auf ihre Brauchbarkeit geprüft. (Vers. Nr. 150 bis Vers. Nr. 182).

Inhaltsangabe.

	Seite
Einleitung	
Kontrollmaterial und Reagentien	1
Bestimmung des Mangans:	
Als Sulfat	8
Als Oxyduloxyd und Sesquioxyd	29
1. Abscheidung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung . . .	29
2. Veraschung der gawonnenen Niederschläge und Verarbeitung der Rückstände auf wägbare Sauerstoffverbindungen	39
a) Trockene Veraschung (Bestimmung des Mangans als Sesquioxyd)	42
b) Veraschung des feuchten Niederschlags (Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd) .	48
Volumetrische Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes des Manganoxyduloxydes und Sesquioxydes . . .	66
Abscheidung des Mangans als Sulfid und Ueberführung in eine wägbare Form	68
a) Fällung	70
b) Ueberführung in Manganoxyduloxyd . . .	72
Umwandlung der Mangandioxydhydratniederschläge und Sulfidniederschläge in wasserfreies Sulfat . . .	76
Abscheidung des Mangans nach Holthof mit Brom und Ammoniak	81
Abscheidung des Mangans mit Natronlauge . . .	84
Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse . . .	90